THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Simone HAUTECLOQUE

1re THÈSE. - **contribution à l'étude des réactions radicalaires en phase gazeuse. Réactions des radicaux CCl_3 avec H_2 et D_2.**

2e THÈSE. - propositions données par la Faculté.
Applications récentes de la spectroscopie atomique à des problèmes analytiques.

Soutenues le 28 Mars 1966 devant la Commission d'examen

Mlle Y. CAUCHOIS	*Président.*
M. M. G. CHAMPETIER	*Examinateurs.*
S. LEACH	
R. VIALLARD	*Membre invité.*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Simone HAUTECLOQUE

1re THÈSE. - **contribution à l'étude des réactions radicalaires en phase gazeuse. Réactions des radicaux CCl_3 avec H_2 et D_2.**

2e THÈSE. - propo-itions données par la Faculté.
Applications récentes de la spectroscopie atomique à des problèmes analytiques.

Soutenues le 28 Mars 1966 devant la Commission d'examen

Mlle Y. CAUCHOIS	*Président.*	
M.M. G. CHAMPETIER	*Examinateurs.*	
S. LEACH		
R. VIALLARD	*Membre invité.*	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544322_0022

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE des SCIENCES de PARIS

JANVIER 1966

PROFESSEURS

Le Doyen ..... M. ZAMANSKY

PRENANT	T	Anatomie & histologie comparée
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
WYART	T	Minéralogie & cristallographie
TEISSIER	T	Zoologie
AUGER	T	Physique quantique & relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique E.N.S.
CARTAN	T	Mathématiques E.N.S.
LAFFITTE	T	Chimie générale
COULOMB	T	Physique du globe
Melle COUSIN	T	Biologie animale SPCN
CHRETIEN	T	Chimie minérale
BOCQUET	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique E.N.S.
EPHRUSSI	T	Génétique
GAUTHERET	T	Biologie végétale CPEM
LUCAS R.		Recherches physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
MORAND	T	Physique enseignement
SOLEILLET	T	Physique CPEM
N ...	T	Géométrie supérieure
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DRACH	T	Zoologie
QUENEY	T	Météorologie & dynamique de l'atmosphère
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
BENARD	T	Chimie appliquée
DUGUE	T	Statistique mathématique
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Melle LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie & histologie comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géographie physique, géologie dynamique
DODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Technique mathématique de la physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
LENNUIER	T	Physique M.G.P.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques M.P.C.
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique
BRUSSET	T	Chimie systématique
LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL PY	T	Biologie végétale CPEM
PANNETIER	T	Chimie générale I
BRUN	T	Mécanique des fluides I
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques II E.N.S.
BELLAIR	T	Géologie S.P.C.N.
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermodynamique & mécanique physique
FRANC	T	Biologie animale CPEM
SCHNELL	T	Botanique tropicale
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
DE CUGNAC	T	Biologie végétale SPCN
Melle CAUCHOIS	T	Chimie physique
THELLIER	T	Physique du globe
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique & théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Géologie
TRILLAT	T	Microscopie & diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique & structurale
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie physique
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie & cristallographie
J.P. MATHIEU	T	Physique optique
COUTEAUX	T	Cytologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions & topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités & physique mathématiques
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel & intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique)
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
BRELOT	T	Analyse supérieure
NORMANT	T	Synthèse organique
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique physique
LAMOTTE	T	Zoologie E.N.S.
OLMER	T	Energétique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie végétale
CURIEN	T	Minéralogie & cristallographie
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie quantique
TEILLAC	T	Physique nucléaire & radio-activité
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie CPEM
FREYMANN	T	Recherches physiques
ROLLET	T	Chimie minérale
Melle JOSIEN	T	Chimie SPCN
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique & théorie des groupes
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales
BRICARD	T	Météorologie
Mme ALBE FESSARD	T	Psycho-physiologie
M. JULIA	T	Etude des molécules naturelles complexes
MAGAT	T	Physico-chimie des rayonnements
Melle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
CHATELET	T	Chimie CPEM
MATTLER	T	Physique SPCN
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire & radio-activité
BOUGIS		Biologie végétale marine Villefranche s/Mer
RIGAUDY	T	Chimie SPCN
COLLONGUES		Chimie CPEM
DUBERT		Biochimie

ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOIN	T	Biologie animale CPEM
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire
Melle FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique & mécanique céleste
Melle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique & expérim.
CABANNES	T	Mécanique générale
CAIRE	T	Géographie physique & géologie dynamique
COMOLET		Mécanique des fluides
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
HOUILLON		Biologie animale CPEM
OLIVIER		Anthropologie
SAMUEL	T	Mathématiques (ENS Jeunes filles)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES	T	Physique SPCN
AMAT	T	Thermodynamique
BALKANSKI		Physique M.P.C.
LE CORRE	T	Electricité
NATAF	T	Physique nucléaire & radio-activité
ECHALIER		Biologie animale CPEM
BARRAUD	T	Physique CPEM
DARS		Géologie structurale & appliquée
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
SIGWALT	T	Chimie SPCN
BLAQUIERE		Electronique
BARUCH		Physique propédeutique
ARNOUS	T	Physique théorique
SLONIMSKI		Génétique
MALLIAVIN	T	Mathématiques propédeutiques
GAUDEMAR		Chimie propédeutique
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
LAZARD		Mathématiques MPC
ARSAC		Programmation
BOK		Physique propédeutique
BENOIT		Physique CPEM
JAUZEIN		Géologie ENS
FAVARD P.		Biologie animale CPEM
Melle FICINI		Chimie CPEM
COHEN TANNOUDJI		Physique atomique
NOZIERES		Physique générale
CADIOT		Chimie organique
IVANOFF		Océanographie physique
FRANCOIS		Zoologie
TALBOT		Génie chimique
Mme NOUGAREDE		Botanique
BRUHAT	T	Mathématique MPC
FOURNET		Electricité générale
DEHEUVELS	T	Mathématiques propédeutique
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale CPEM
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie organique
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER	T	Pétrographie
MOREL F.	T	Physiologie comparée
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE		Electronique E.S.E.
SILBER	T	Chimie CPEM
UEBERSFELD	T	Electronique
	T	Théories physiques
HERVE	T	Mathématiques
Mme PECKER WIMEL	T	Astrophysique
TAVERNIER		Physique CPEM
DURAND Michel		Biologie animale SPCN
PASCAUD		Physiologie
Mme PETIT		Biologie animale CPEM
CAGNAC		Physique agrégation
FALK-VAIRANT		Physique nucléaire
KRASNER	T	Mathématiques
BENZECRI	T	Statistiques
VINH MAU		Physique M.G.P.
DUQUESNES		Physique CPEM
SCHUTZENBERGER		Programmation
TREMILLON		Chimie MPC
FAYARD		Chimie MPC
BUVET		Chimie CPEM
AUTHIER		Physique MPC
PICINBONO	T	Physique CPEM
BONNEFILLE		Electrotechnique
Mme PUISEUX DAO		Biologie végétale
GUY	T	Physique expérimentale
MOREL P.		Physique MPC
LEFEBVRE		Chimie MPC
CHAPEVILLE		Biochimie
RIO		Chimie CPEM
PREVOST G.		Biologie végétale CPEM
Mme CHARNIAUX-COTTON		Evolution des êtres organisés
LEQUEUX		Astronomie

LE SECRETAIRE GENERAL

R. POULLAIN

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTE des SCIENCES d'ORSAY

JANVIER 1966

PROFESSEURS

MANGENOT G.	T	Biologie végétale
JACQUINOT P.	T	Optique
GUINIER A.	T	Electricité & physique des solides
GRIVET P.	T	Electronique
BLANC-LAPIERRE A.	T	Accélérateur linéaire
L'HERITIER P.	T	Génétique des virus
LEMEE G.	T.	Ecologie végétale
MOYSE A.	T	Physiologie végétale
DODE M.	T	Chimie thermodynamique
DENY J.	T	Mathématiques
RIVIERE A.	T	Géologie générale & sédimentologie
MICHEL A.	T	Chimie minérale
MAY R.	T	Anatomie comparée
DELANGE H.	T	Mathématiques
CHAPELLE J.	T	Physique expérimentale
LACOMBE P.	T	Métallurgie
BENOIT P.	T	Physiologie générale
GUINOCHET J.	T	Biologie végétale SPCN
NERON A.	T	Mathématiques
NOZERAN R.	T	Botanique approfondie
CASTAING R.	T	Thermodynamique
ELLENBERGER F.	T	Géologie structurale
LEDERER E.	T	Chimie biologique
RIZET J.	T	Génétique
LENDER T.	T	Biologie animale SPCN
POITOU G.	T	Mathématiques
FREON P.	T	Chimie organique
CHABBAL R.	T	Physique propédeutique
DELCROIX J.M.	T	Physique des plasmas
CERF J.	T	Mathématiques
D'ESPAGNAT B.	T	Physique théorique
DE GENNES P.	T	Physique des solides
GOURDIN M.		Physique théorique
GORENFLOT E.		Biologie végétale SPCN
BROUSSE R.		Géologie S.P.C.N.
CLAUSER H.		Chimie biologique
LURCAT J.		Physique propédeutique
LAVOREL J.		Biophysique
FETIZON M.		Stéréochimie
MAZIERES C.		Chimie SPCN
BLANDIN A.		Physique des solides
MERCOUROFF		Physique agrégation
CHEVALLIER F.		Physiologie animale
BOURDU R.		Physiologie végétale
Melle LEFORT M.		Biologie cellulaire CPEM
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique
BRUNN Jan	T	Géologie historique
JEAN M.	T	Physique nucléaire
BERGERARD J.	T	Zoologie
ROGER J.	T	Paléontologie
LEFORT M.	T	Chimie nucléaire
LAGARRIGUE A.	T	Physique des hautes énergies
JULLIEN J.	T	Chimie structurale organique
ARNULF A.	T	Optique
ROUAULT M.	T	Diffraction électronique
MARECHAL A.	T	Optique théorique et appliquée
MAZET R.	T	Mécanique générale
DAVID Serge	T	Chimie agrégation
GUERIN H.	T	Chimie des gaz et des combustibles
LESIEUR L.	T	Mathématiques MPC et algèbre
KOURGANOFF	T	Astronomie
ARNOULT P.	T	Physique électronique
KAHANE J.P.	T	Mathématiques
BROCHARD J.	T	Physique propédeutique
Mme ROIZEN	T	Physique C.P.E.M.
BERTEIN F.	T	Electronique
MALGRANGE B.	T	Mathématiques
CORABOEUF E.	T	Physiologie animale
FRIEDEL J.	T	Physique des solides
CHEVAUGEON J.	T	Cryptogamie
SCHAEFFER P.	T	Microbiologie
MEYER P.	T	Physique théorique & atomique
LEHMANN P.	T	Accélérateur linéaire
Mme LAMBERT		Physique C.P.EM.
BIZOT J.C.		Physique M.P.C.
GUIRAUD J.P.		Mécanique
LABOUESSE B.		Chimie SPCN
Mme MARTY N.		Physique propédeutique
PEREZ-Y-JORBA		Physique propédeutique
RIOU M.		Physique nucléaire
LIORET C.		Physiologie végétale
JANCOVICI B.		Physique atomique
LE BERRE J.		Entomologie
PERIO P.		Physique propédeutique
CHEMLA M.		Chimie des isotopes
VILKAS M.		Chimie C.P.E.M.
BRUN G.		Génétique
ANDRE J.		Microscopie électronique
Melle MARCOU		Biologie cellulaire C.P.E.M.
BERKALOFF A.		Biologie animale CPEM

INTRODUCTION

Depuis la mise en évidence de radicaux libres par Paneth [1] en 1929, un grand nombre d'études ont été consacrées aux réactions des atomes et des radicaux libres. Vers la même époque, le développement de la théorie des vitesses absolues de réaction a donné un intérêt particulier à ces études. Appliquée d'abord à la réaction $H + H_2$ [2], la théorie a été étendue quelques années plus tard à l'ensemble des dix réactions isotopiques mettant en jeu les atomes H et D et les variétés allotropiques de la molécule H_2, D_2 et HD [3][4].

Des études analogues mettant en jeu à la place des atomes H et D, différents radicaux, ont été effectuées depuis une dizaine d'années, conduisant à une analyse plus serrée des approximations introduites dans l'application de la théorie.

Le présent travail a pour but d'étendre de telles études aux radicaux CCl_3 dont les atomes de chlore se différencient par leur masse relativement élevée et leur configuration électronique, des atomes (H, D, F) entrant dans la constitution des radicaux méthyles substitués mis en oeuvre dans les travaux antérieurs. Il est bien connu que ces particularités doivent avoir des répercussions sur la réactivité des radicaux considérés. Ce sont ces répercussions que nous nous sommes proposé de mettre en évidence.

CHAPITRE I

EFFET ISOTOPIQUE CINETIQUE et THEORIE du COMPLEXE ACTIVE

Après que London [5] eut introduit en 1928 les méthodes de la mécanique quantique pour exprimer l'énergie d'un système réactionnel à 3 ou 4 atomes, et à la suite de travaux de Eyring et Polanyi [2], puis de Pelzer et Wigner [6], Eyring [7] [8] a posé les bases de la théorie des vitesses absolues de réaction, qui constitue le fondement des travaux modernes de cinétique chimique. On sait que cette théorie se propose de calculer a priori à partir de données fondamentales concernant les participants d'une réaction, le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation caractérisant celle-ci. La méthode de calcul repose sur la considération d'une surface de potentiel semi-empirique, construite pour le système étudié, à partir de données expérimentales. Dans sa forme primitive la méthode semi-empirique présente un certain nombre de points faibles déjà signalés par Kassel [9] en 1932. Ainsi la présence dans quelques cas d'un puits au sommet de la barrière de potentiel, est liée au choix du pourcentage d'énergie coulombienne et n'a pas nécessairement une signification physique comme l'a montré plus récemment Polanyi [10].

1°) - Méthode L.E.P.S., (London, Eyring, Polanyi, Sato).

En 1955, Sato [11] a proposé une modification de la méthode d'Eyring. Cette nouvelle méthode à laquelle plusieurs auteurs se réfèrent sous le sigle L.E.P.S., utilise les relations d'Heitler-London et les fonctions de Morse et de Sato pour les énergies liantes et anti-liantes d'un système à deux atomes. Son intérêt est de substituer au choix du pourcentage d'énergie coulombienne une détermination univoque des deux termes d'énergie de Coulomb Q et d'énergie d'échange α pour un type de réactions données, moyennant la connaissance d'un certain nombre de paramètres. Ceux-ci sont de deux sortes : d'une part, les paramètres intervenant dans la fonction de Morse pour un système diatomique, déduits de l'étude spectroscopique d'édifices moléculaires, d'autre part un paramètre Δ introduit par Sato, paramètre qui ne peut être connu qu'à partir de l'énergie d'activation d'une réaction déterminée. Δ, qui s'explicite comme le carré de l'intégrale de recouvrement dans la théorie d'Heitler-London, est considéré par Sato comme un paramètre ajustable n'ayant plus les mêmes dimensions et dont le rôle est d'englober les approximations de cette théorie. Dans la mesure où Δ caractérise un type de liaison donné, la méthode L.E.P.S. peut être mise à profit pour étudier les variations d'énergies d'activation et de facteurs préexponentiels pour une série de réactions mettant en jeu ce type de liaison.

Pour une valeur donnée de Δ, Q et α, caractéristiques d'un système diatomique, se déduisent des relations :

$$\frac{Q+\alpha}{1+\Delta} = De\left[\exp\left[-2\beta(r-re)\right] - 2\exp\left[-\beta(r-re)\right]\right]$$

$$\frac{Q-\alpha}{1-\Delta} = \frac{De}{2}\left[\exp\left[-2\beta(r-re)\right] + 2\exp\left[-\beta(r-re)\right]\right]$$

Q = intégrale de Coulomb

α = intégrale d'échange

Δ = paramètre de Sato

D_e = énergie de dissociation

β = paramètre de Morse = $\pi c \omega \sqrt{2\mu/D}$

r = distance internucléaire

r_e = distance internucléaire à l'équilibre.

Pour un système à trois atomes x y z , l'énergie potentielle est donnée par l'expression.

$$V = (1+\Delta)^{-1}\left[Q_{xy} + Q_{xz} + Q_{yz} + \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \left[(\alpha_{xy} - \alpha_{xz})^2 + (\alpha_{xy} - \alpha_{yz})^2 + (\alpha_{xz} - \alpha_{yz})^2 \right]^{1/2} \right]$$

qui permet de calculer la surface de potentiel pour un paramètre Δ donné.

La connaissance Δ , qui n'apparaissait pas dans la théorie initiale, se révèle indispensable à la détermination a priori de valeurs suffisament précises de l'énergie potentielle et à la construction de surfaces de potentiel correctes.

Dans le cas d'une réaction considérée isolément , l'application de la méthode conduit à des calculs particulièrement laborieux en vue du choix d'une surface de potentiel satisfaisante. En fait, la méthode a été surtout appliquée à l'étude de séries de réactions analogues, comme l'a fait Carmichael pour la série de réactions d'enlèvement d'hydrogène par les radicaux CF_3 à divers hydrocarbures (HCH_3, HCH_2CH_3, $HCH(CH_3)_2$ ...).

2°) - Méthode B.E.B.O.

En 1960, Johnston[13] a ouvert une voie nouvelle aux recherches visant à calculer les facteurs cinétiques en partant exclusivement de données expérimentales relatives à la structure de l'édifice moléculaire et à sa dynamique . La méthode qu'il a élaborée, dite méthode B.E.B.O. (bond energy, bond order) ou méthode de Johnston, évite la construction de la surface de potentiel pour la réaction considérée.

Elle repose fondamentalement sur les deux relations applicables aux liaisons coupée et formée au cours d'une réaction bimoléculaire du type enlèvement d'atome à une molécule ;
l'une est dûe à Pauling [14] et exprime la longueur R d'une liaison en fonction de l'ordre n de celle-ci,

$$R = R_s - q \log_{10} n$$

l'indice s se rapportant à la liaison simple et q étant la constante de Pauling ; l'autre, proposée par Johnston, $n_1 + n_2 = 1$ (n_1 et n_2 étant les ordres des deux liaisons directement mises en jeu au cours de la réaction) traduit l'hypothèse de conservation de l'ordre de liaison introduite par l'auteur pour exprimer la compensation qui s'effectue au cours de la variation simultanée des deux liaisons.

En outre , Johnston fait appel à une relation empirique entre énergie de liaison V et ordre de cette liaison,

$$V \quad V_s n^p$$

dans laquelle p est un paramètre qui peut être, soit obtenu à partir de données expérimentales, soit calculé à l'aide d'une expression proposée par Johnston et Parr[15], expression qui fait intervenir la constante de Pauling q. La méthode a été appliquée à de nombreuses réactions et a permis d'observer un bon accord avec l'expérience [16][12][17].

3°) - Effet isotopique.

Les premières tentatives visant à confronter les résultats des études cinétiques mettant en jeu des réactions isotopiques, et les valeurs calculées par la méthode semi-empirique, remontent à 1936 [4] [18].

D'après la théorie de l'état de transition, la constante de vitesse s'exprime, sous la forme bien connue.

$$k = \frac{KT}{h} \chi K' \qquad (1.I)$$

où K est la constante de Boltzmann, T est la température absolue, h la constante de Planck, χ le coefficient de transmission et K' la constante d'équilibre entre les molécules à l'état activité et les réactifs.

$$K' = \frac{Q^{\ddagger}}{Q_A Q_B Q_C \cdots} \qquad (2.I)$$

Q étant les fonctions de partition du complexe activité ($\ddagger$) et des réactifs (A, B, C, ...).

Il n'a pas été possible d'obtenir un accord quantitatif satisfaisant entre théorie et expérience en raison des incertitudes quant à la construction des surfaces de potentiel. Si par contre on considère le rapport des constantes de vitesses de deux réactions isotopiques,

$$k_1 / k_2 = \frac{\chi_1}{\chi_2} \frac{Q_1^{\ddagger}}{Q_2^{\ddagger}} \frac{Q_{A2}}{Q_{A1}} \frac{Q_{B2}}{Q_{B1}} \frac{Q_{C2}}{Q_{C1}} \cdots \qquad (3.I)$$

des simplifications apparaissent ainsi que l'a souligné Bigeleisen[19].

En première approximation, on suppose $\chi_1 = \chi_2$ [20].

Bigeleisen et Goeppert-Mayer[21] ont montré que pour les molécules isotopiques le rapport des fonctions de partition complètes peut-être représenté par une fonction simple des niveaux d'énergie vibrationnelle des deux molécules, lorsque la rotation est classique à la température ordinaire.

Pour les molécules non linéaires, en phase gazeuse ,

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{S_1}{S_2} \left(\frac{I_{A2} \; I_{B2} \; I_{C2}}{I_{A1} \; I_{B1} \; I_{C1}} \right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{3/2} \prod_i^{3N-6} e^{(\nu_{1i} - \nu_{2i}) \frac{hc}{2kT}} \frac{(1 - e^{-hc\nu_{1i}/kT})}{(1 - e^{-hc\nu_{2i}/kT})} \qquad (4.I)$$

Les S sont les facteurs de symétrie, I les moments d'inertie par rapport aux trois axes principaux de la molécule à N atomes ; les M sont les masses moléculaires et ν les fréquences de vibration fondamentales de la molécule.

Par application de la règle du produit [22] :

$$\prod_{i}^{3N-6} \frac{\nu_{2i}}{\nu_{1i}} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3/2} \left(\frac{I_{A2}\ I_{B2}\ I_{C2}}{I_{A1}\ I_{B1}\ I_{C1}}\right)^{1/2} \prod_{j}^{N} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \qquad (5.I)$$

m étant la masse des atomes de la molécule, on peut écrire :

$$\prod_{j}^{N} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} S_2 Q_2 / S_1 Q_1 = \prod_{i}^{3N-6} \frac{u_{2i}}{u_{1i}}\ e^{(u_{1i}-u_{2i})/2}\ \frac{(1-e^{-u_{1i}})}{(1-e^{-u_{2i}})} \qquad (6.I)$$

où $U = hc\ \nu /kT$.

Dans cette relation, n'apparaissent plus que les masses des atomes isotopiques des deux molécules.

En écrivant u_i pour la molécule la plus lourde et $u_{2i} + \Delta u_i = u_{1i}$

ainsi qu'en posant

$$\int = \frac{Q_2}{Q_1} \prod_{j}^{N} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2}$$

l'expression (6.I) prend la forme :

$$(S_2/S_1) \int = \prod_{i}^{3N-6} \frac{u_i}{u_i + \Delta u_i}\ e^{\Delta u_i/2}\ \frac{(1-e^{-(u_i+\Delta u_i)})}{(1-e^{-u_i})} \qquad (7.I)$$

Un degré de liberté manque dans la fonction de partition vibrationnelle du complexe activé . L'une des 3N-6 vibrations est imaginaire, et dans le cas des complexes activés la relation (6.I) peut s'écrire :

$$\prod_{j}^{N} \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} S_2^{\ddagger} Q_2^{\ddagger} / S_1^{\ddagger} Q_1^{\ddagger} = \frac{\nu_2^{\ddagger}}{\nu_1^{\ddagger}} \prod_{i}^{3N-7} \frac{u_{2i}^{\ddagger}}{u_{1i}^{\ddagger}}\ e^{\Delta u_i^{\ddagger}/2}\ \frac{(1-e^{-u_{1i}^{\ddagger}})}{(1-e^{-u_{2i}^{\ddagger}})} \qquad (8.I)$$

$\nu_1^{\ddagger}$ et $\nu_2^{\ddagger}$ sont les fréquences des vibrations imaginaires.

En définissant $\int^{\ddagger}$ de la même manière que $\int$,

$$\int^{\ddagger} = \prod_j^N \left(\frac{m_{1j}}{m_{2j}}\right)^{3/2} \frac{Q_2^{\ddagger}}{Q_1^{\ddagger}} \quad ,$$

l'expression du rapport des constantes de vitesse prend la forme suivante

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu_1^{\ddagger}}{\nu_2^{\ddagger}} \quad \frac{\int_A \int_B \cdots}{\int^{\ddagger}} \qquad (9.I)$$

Pour un seul réactif isotopique,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu_1^{\ddagger}}{\nu_2^{\ddagger}} \quad \frac{\int_A}{\int^{\ddagger}} \qquad (10.I)$$

Toutefois un facteur supplémentaire doit être introduit dans l'expression de k pour tenir compte de la possibilité que le système réactionnel ayant un niveau énergétique insuffisant pour atteindre le sommet de la barrière de potentiel puisse cependant passer de l'état initial à l'état final par effet tunnel. D'après Wigner [23], ce facteur, dont la grandeur dépend de la courbure au sommet de la barrière de potentiel, est d'autant plus voisin de 1 que cette courbure est plus faible et la température plus élevée. Il l'exprime par la relation :

$$\tau = 1 - \frac{1}{24} (h\nu / kT)^2$$

ν étant la fréquence imaginaire de la vibration.

Plus tard d'autres auteurs [24][25][26] ont étudié cet effet dont la valeur ne peut pas être actuellement connue d'une manière rigoureuse, comme il sera vu plus loin.

En tenant compte de cet effet, la relation (10.I) s'écrit :

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu_1^{\ddagger}}{\nu_2^{\ddagger}} \quad \frac{\int_A}{\int^{\ddagger}} \quad \frac{\tau_1}{\tau_2} \qquad (11.I)$$

La même relation peut être obtenue par une voie différente en suivant le mode de calcul des fonctions de partition développé par Herschbach, Johnston et Rapp [27]. Ces auteurs montrent que la fonction de partition complète pour une molécule non linéaire de N atomes s'écrit sous la forme suivante :

$$Q = (Q_e/6) \prod^N \Lambda^{-3} (2\pi kT)^{(3N-6)/2} \left|F\right|_{3N-6}^{-1/2} \prod^N J_\alpha \prod^{3N-6} \Gamma_i \qquad (12.I)$$

Q_e est la fonction de partition électronique, σ le facteur de symétrie,

$\Lambda = h/(2\pi\, mkT)^{1/2}$

$|F|_{3N-6}$ est le déterminant de la matrice des constantes de force.

Le terme de correction quantique, $\Gamma_i = (u_i/2)/\sinh(u_i/2)$ où $u_i = h\nu_i/kT$.

J est un facteur géométrique pour chaque atome de la molécule.

Le rapport des constantes de vitesse pour deux réactions isotopiques conduit, par élimination des facteurs J et $|F|$, à la relation,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{\nu_1^{\ddagger}}{\nu_2^{\ddagger}} \frac{\prod_{3N-6} \Gamma_{i2}}{\prod_{3N-6} \Gamma_{i1}} \frac{\prod_{3N-7} \Gamma_{i1}^{\ddagger}}{\prod_{3N-7} \Gamma_{i2}^{\ddagger}} \frac{\Gamma_1'}{\Gamma_2^*} \qquad (13.I)$$

équivalente à (11.I) et dans laquelle $\frac{\Gamma_1^*}{\Gamma_2^*}$ est le rapport des effets tunnel.

4°) Effet isotopique Hydrogène - Deutérium.

Il fut suggéré, dès 1932, d'abord sur la base de l'effet tunnel [28], puis sur la base de la différence des énergies de zéro des molécules isotopiques [29][30][31], que les phénomènes cinétiques mettant en oeuvre les deux isotopes doivent différer de façon décisive. En 1934, Polanyi [32] a souligné le rôle de l'énergie de zéro du complexe activé. Il est ainsi rapidement apparu que l'étude des effets isotopiques en cinétique chimique présentait un intérêt particulier. Nous donnerons un rapide aperçu de réactions présentant un point commun avec les études que nous avons effectuées.

a) Réaction $H + H_2$

L'effet isotopique des réactions atome d'hydrogène-molécule d'hydrogène a été étudié en 1935 par A. Farkas et L. Farkas [33]. Ces auteurs ont mesuré les constantes de vitesse des 8 réactions isotopiques des atomes D et H avec les molécules H_2, D_2 et HD.

Les valeurs calculées par Hirschfelder, Eyring, et Topley [3] ne montrent pas un accord satisfaisant avec les valeurs observées par A. Farkas et L. Farkas.

L'effet isotopique pour ces mêmes réactions a été également traité par Farkas et Wigner [4] par la méthode semi-empirique, en prenant en considération le coefficient de transmission.

En 1956, le travail expérimental concernant ces réactions a été repris par Boato, Careri, Cimino, Molinari et Volpi [34] pour un intervalle de température beaucoup plus étendu et les résultats sont alors en bon accord avec les valeurs calculées par Hirschfelder, Eyring et Topley.

Toutefois cet accord parait être le résultat d'un hasard heureux, des études effectuées au cours des dix dernières années [10][15] ayant fait apparaître les aléas de la méthode ; Polanyi [10][34bis] souligne l'anomalie de la cuvette de potentiel qui introduit une dissymétrie pour une réaction entièrement symétrique et substitue à cette surface de potentiel une surface "symétrique". Weston [35] a appliqué la méthode d'Eyring et la méthode L.E.P.S. aux réactions $H + H_2$; la comparaison n'a pas montré nettement la supériorité de l'une ou

l'autre de ces méthodes.

b) Réaction $CH_3 + H_2$

Une confrontation intéressante entre la théorie et l'expérience a été rendue possible par les mesures des constantes de vitesse des huit réactions isotopiques entre radicaux méthyles et hydrogène moléculaire (CH_3 et CD_3 avec H_2, D_2 et HD), qui ont pu être déterminées indépendamment par Steacie et ses collaborateurs [36][37]. Polanyi a montré qu'une surface de potentiel du même type que celle introduite par Hirschfelder, Eyring et Topley pour la réaction $H + H_2$ ne convient pas, et qu'une surface de potentiel "symétrique" donne un meilleur accord.

Lors des premiers développements de sa théorie, Johnston a comparé les résultats de ses calculs aux observations de Steacie et ses collaborateurs concernant les 8 réactions isotopiques. Il met en relief l'importance de l'effet tunnel sur le rapport des constantes de vitesse de ces réactions isotopiques et remarque des variations inattendues de cet effet : tandis que le facteur tunnel observé pour le complexe H_3 CDH est plus important que pour H_3 CDD, les facteurs tunnel sont environ égaux pour $H_3 C^3 H D$ et $H_3 C D H$.

D'autre part, il apparait que le calcul de ce facteur, basé sur un potentiel d'Eckart à une dimension le long du chemin de la réaction, surestime la vitesse. A la suite de ce travail Johnston et Rapp [25] ont fait une étude détaillée du mode de calcul de l'effet tunnel.

D'après ces auteurs, la méthode habituelle consistant à considérer la coordonnée de réaction comme une coordonnée séparable (problème à une dimension) ne convient pas si la longueur d'onde de de Broglie $\Lambda^* = h/(m2\pi kT)^{1/2}$ pour l'atome déplacé, est grande en comparaison de la portion linéaire de la surface de potentiel autour du point maximum. Les réactions mettant en jeu le transfert d'un atome d'hydrogène à des températures inférieures à plusieurs centaines de degrés centigrades tombent dans cette catégorie. Une comparaison entre les deux barrières de potentiel, potentiel d'Eckart et potentiel parabolique, met en relief les limites d'application de ce dernier. Un potentiel symétrique d'Eckart de hauteur V^* et courbure - F^* au maximum,

$$V(x) = \frac{V^*}{\cosh^2\left[x(F^*/2V^*)^{1/2}\right]}$$

ainsi qu'une parabole tronquée de même hauteur de barrière et courbure $-F^*$,

$$V(x) = V^* - 1/2 F^* \; x^2 ,$$

sont portés sur la figure 1.

L'équation de Schroedinger pour le potentiel d'Eckart peut être résolue et pour une particule incidente de masse μ et énergie E, le coefficient de transmission est

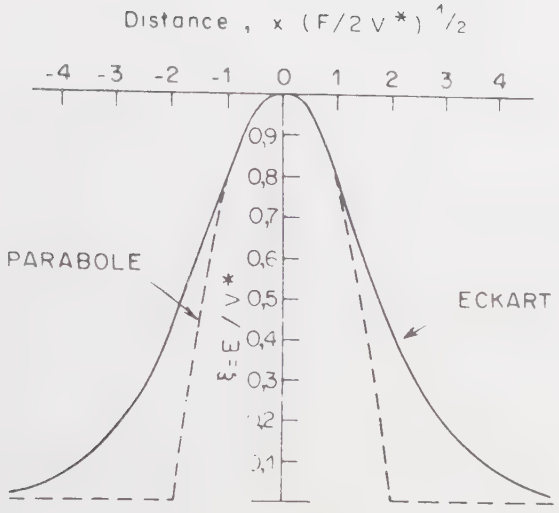
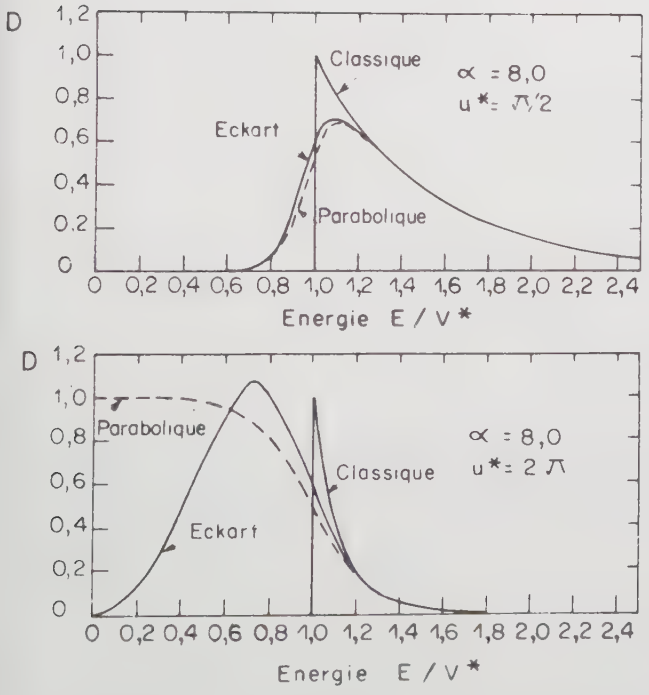


Fig.1 Fonction d'énergie potentielle symétrique d'Eckart et parabole tronquée



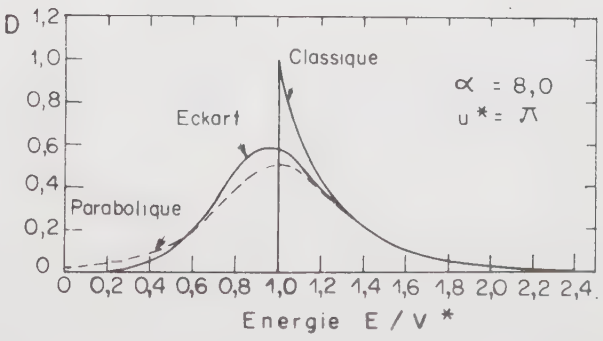


Fig 2.3.4. Distribution (D) des systèmes transmis à travers et au-dessus d'une barrière de potentiel, pour une distribution initiale des énergies de Boltzmann

$$K(\xi) = \frac{\cosh(2\alpha\xi^{1/2}) - 1}{\cosh(2\alpha\xi^{1/2}) + \cosh(4\alpha^2 - \pi^2)^{1/2}}$$

où $\xi = \frac{E}{V^*}$, $\alpha = 2\pi V^*/h\nu^*$, $\nu^* = \frac{\pi}{2}(F^*/\mu)^{1/2}$

Pour la barrière parabolique,

$$K(\xi) = \left[1 + \exp \alpha (1 - \xi)\right]^{-1}$$

Si $4\alpha^2 \gg \pi^2$ et $\xi = 1$, la fonction de transmission pour le potentiel d'Eckart tend vers celle de la barrière parabolique. Lorsque α devient très grand, ces deux fonctions de transmission tendent vers la forme classique, $K(\xi) = 0, \xi < 1$; $K(\xi) = 1, \xi > 1$.
La distribution des systèmes transmis à travers et au-dessus de la barrière pour une distribution initiale de Boltzmann des énergies est donnée pour les systèmes quantiques (barrières d'Eckart et parabolique) ainsi que la distribution classique dans les figures 2, 3 et 4. Ces trois figures correspondent à une hauteur de barrière de 6 kcalories , une fréquence imaginaire d'environ 1600i et des températures de 1500, 750 et 375°K, respectivement. Le facteur tunnel, Γ^* est représenté par le rapport de chacune des surfaces délimitées par les fonctions de distribution correspondant aux systèmes quantiques, à la surface délimitée par la fonction de distribution classique.

Le potentiel parabolique ne peut être employé que lorsque la fonction de distribution, $K(\xi) \exp (V^* - E)/kT$, est voisine de zéro pour $\xi = 0$. Dans les cas où l'effet tunnel est important le potentiel d'Eckart constitue une bien meilleure approximation. Ainsi l'expression de Bell, $\Gamma^* = (\frac{u^*}{2})/\sin(\frac{u^*}{2})$ n'est applicable que pour $u^* < \pi$ et $\alpha > 2$.

Johnston et Rapp appliquent aux effets isotopiques concernant les réactions de radicaux méthyles avec des hydrocarbures, une méthode d'évaluation approchée des facteurs tunnel utilisant une surface de potentiel de Sato et constatent un bon accord des rapports de constantes de vitesse avec l'expérience, compte tenu de la dispersion des résultats expérimentaux. Le calcul du facteur tunnel, à partir d'un potentiel d'Eckart le long du chemin de réaction, ne parait pas beaucoup surestimer le rapport des constantes de vitesse, particulièrement pour des températures supérieures à 500°K (fig. 5).

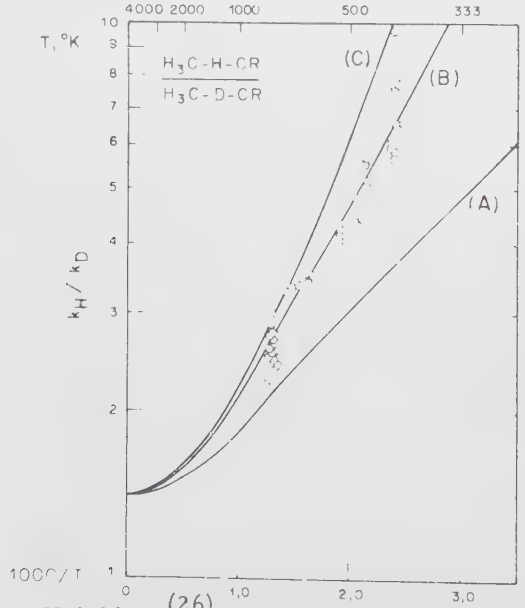


Fig. 5 - Effet isotopique cinétique calculé et observé pour les réactions des radicaux méthyles avec des composés organiques.
(A) Courbe calculée sans tenir compte de l'effet tunnel.
(B) Courbe calculée compte tenu de l'effet tunnel d'après la méthode de Johnston et Rapp appliquée à une surface de Sato.
(C) Courbe calculée compte tenu de l'effet tunnel pour un potentiel d'Eckart le long du chemin de réaction.

Johnston et Heicklen [26] ont étendu le calcul de Johnston et Rapp aux fonctions d'Eckart asymétriques.

Ils expriment le facteur tunnel,

$$\Gamma^* = e^{\Delta V_1/kT} \int_0^\infty e^{-E/kT} K(E)\, d(E/kT)$$

la probabilité de transmission étant

$$K(E) = 1 - \frac{\cosh 2\pi (a-b) + \cosh 2\pi d}{\cosh 2\pi (a+b) + \cosh 2\pi d}$$

où $2\pi a = 2(\alpha_1 \xi)^{1/2} (\alpha_1^{-1/2} + \alpha_2^{-1/2})^{-1}$

$2\pi b = 2\left[(1+\xi)\alpha_1 - \alpha_2\right]^{1/2} (\alpha_1^{1/2} + \alpha_2^{1/2})^{-1}$

$2\pi d = 2(\alpha_1 \alpha_2 \; 4\pi^2 \; 16)^{1/2}$

$\xi = E / \Delta V_1$

$\alpha_1 = 2\pi \Delta V_1 / h\nu^*$

$\alpha_2 = 2\pi \Delta V_2 / h\nu^*$

c) Réactions $CF_3 + H_2$, $CF_3 + HR$

En 1956, Ayscough et Polanyi [38] ont étudié les réactions $CF_3 + H_2$, $CF_3 + D_2$, $CF_3 + HD$ et $CF_3 + DH$. Ces auteurs ont mesuré les énergies d'activation et constantes de vitesse de ces quatre réactions et comparé leurs résultats à ceux de Steacie (36) (37) pour les réactions analogues des radicaux méthyles. Leur travail les conduit à attribuer les variations du facteur préexponentiel aux seuls changements d'entropie pour H_2, HD, D_2.

Une étude beaucoup plus complète des effets isotopiques dans les réactions d'enlèvement d'atome d'hydrogène au méthane par les radicaux CF_3, a été effectuée par Sharp et Johnston [39]. Leur étude expérimentale couvre le domaine de température, 300 à 700° K et complète les déterminations de Tschuikow-Roux [40] [41] couvrant le domaine 1000-1800°K.

Deux types de réactions sont à considérer :

$$CF_3 + CH_xD_{4-x} \longrightarrow \begin{cases} CF_3 - H + CH_{x-1}D_{4-x} \\ CF_3 - D + CH_xD_{3-x} \end{cases}$$

Des calculs détaillés ont été conduits selon la méthode L.E.P.S. pour différents modèles de complexe activé respectivement à 3,4,5 et 9 atomes. Il apparait que les modèles à 4 et 9 atomes rendent le mieux compte de l'effet isotopique sur les vitesses spécifiques tandis que le modèle à 5 atomes donne, pour le facteur préexponentiel, la valeur la plus proche de la valeur expérimentale. Les valeurs extrêmes calculées pour celui-ci sont dans le rapport 1 à 1000.

Le facteur tunnel joue, dans ces calculs, un rôle particulièrement important ; deux évaluations satisfaisantes en sont données, celle de Bell [24] et celle de Johnston et Rapp [25]. Conformément aux prévisions, l'approximation de Bell convient aux températures les plus élevées, tandis que pour les températures les plus basses, la méthode Johnston et Rapp (fig. 6 et 7) rend mieux compte des observations, l'une et l'autre méthode sousestimant

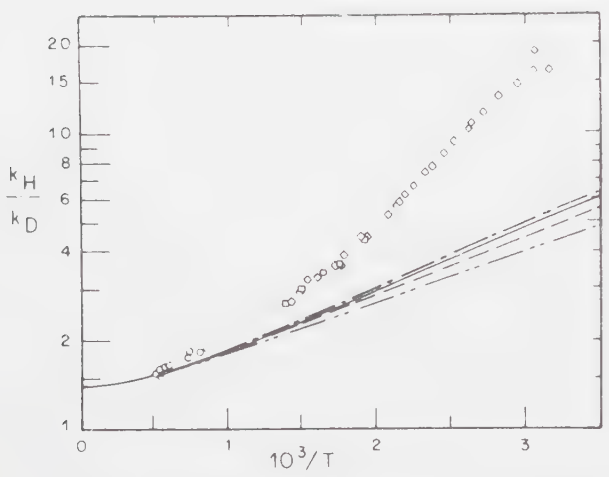


Fig. 6_Effet isotopique observé et théorique compte non tenu de l'effet tunnel, pour différents modèles du complexe activé

- Modèle à 3 atomes
- Modèle à 4 atomes
- Modèle à 5 atomes
- Modèle à 6 atomes

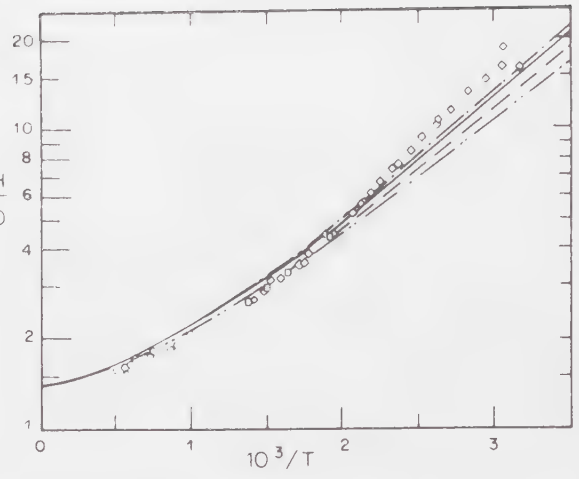


Fig. 7_Effet isotopique observé et théorique compte tenu de l'effet tunnel d'après Johnston et Rapp

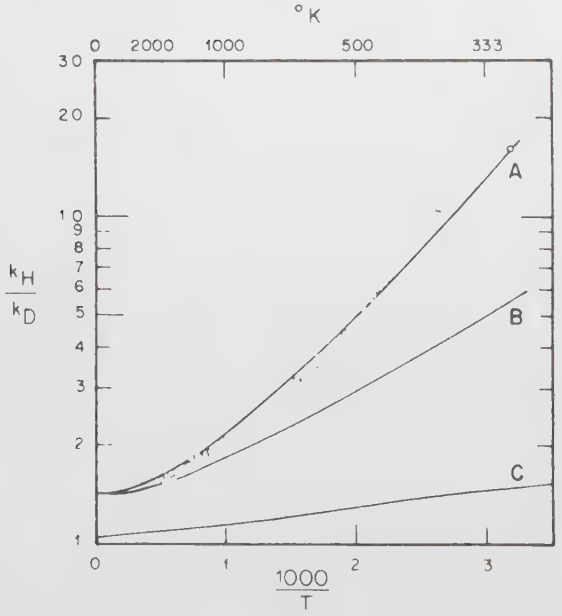


Fig. 8_Effet isotopique observé et théorique
A_B_ Courbes calculées à partir du potentiel de Sato, avec ou sans considération de l'effet tunnel
C_ Courbe calculée d'après la méthode London - Eyring - Polanyi

néanmoins cet effet dans ce domaine.

L'amélioration apportée à la théorie initiale des vitesses absolues de réaction, par l'introduction du potentiel de Sato et du facteur tunnel correspondant, est particulièrement mise en relief par l'étude de cette réaction [42] (fig. 8).

L'étude de celle-ci a été reprise par Carmichaël qui l'a étendue aux méthanes chlorés et à divers hydrocarbures. Cet auteur compare les méthodes récentes L.E.P.S. et B.E.B.O. Le complexe activé est assimilé à une molécule linéaire triatomique, le groupe CF_3 étant considéré comme une masse ponctuelle.

Les deux méthodes prévoient une décroissance des énergies d'activation pour une exothermicité croissante, sans toutefois la préciser exactement, et une décroissance parallèle des différences d'énergie d'activation des deux réactions isotopiques. Elles indiquent en outre que l'effet isotopique sur les vitesses spécifiques, diminue de même pour l'exothermicité croissante. La méthode B.E.B.O. prévoit généralement un effet plus important en raison de la valeur plus élevée qu'elle attribue au rapport des facteurs tunnel. Il en résulte un très bon accord entre les valeurs, calculée et observée, pour l'effet isotopique cinétique concernant les réactions $CF_3 + HCD_3$ et $CF_3 + DCD_2H$ étudiées par Sharp et Johnston [39] :

k_H/k_D à 500°K, obs : 4,7, L.E.P.S. : 4,17, B.E.B.O. : 4,52

Par contre, il y a désaccord dans le cas des réactions $CF_3 + HCCl_3$ et $CF_3 + DCCl_3$ pour lesquelles les valeurs calculées par les méthodes L.E.P.S. et B.E.B.O. sont sensiblement égales :

k_H/k_D à 500°K, obs : 2,14, L.E.P.S. : 3,65, B.E.B.O. : 3,68.

En ce qui concerne les facteurs préexponentiels, les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs expérimentales dont elles peuvent différer par un facteur 10^2, l'écart pouvant être attribué au choix d'un modèle simplifié pour le complexe [12].

Les valeurs calculées par la méthode B.E.B.O. sont 2 à 3 fois plus faibles que celles données par la méthode L.E.P.S.

Dans l'ensemble, qu'il s'agisse des énergies d'activation, des effets isotopiques cinétiques ou des facteurs préexponentiels, les deux méthodes ne diffèrent pas essentiellement.

d) Réactions $Cl + H_2$, $Cl + HR$

L'interprétation théorique de l'effet isotopique pour la réaction $Cl + H_2$, étudiée dès 1934 [43], a présenté des difficultés. Les valeurs prévues par Wheeler, Topley et Eyring [18] se trouvent en désaccord avec les résultats expérimentaux obtenus ultérieurement par Jones [44], les fréquences calculées pour l'état de transition par ces auteurs étant trop élevées.

L'étude théorique de la réaction $Cl + H_2$ a été reprise en 1955 par Bigeleisen et Wolfsberg [45], faisant appel à une méthode comparable à celle qu'ont utilisée Farkas et Wigner pour la réaction $H + H_2$; les accords obtenus avec les résultats de Jones sont satisfaisants.

Bigeleisen, Klein, Weston et Wolfsberg [46] ont mesuré les vitesses relatives des réactions d'atomes de chlore avec H_2 et HD, de 243 à 350°K. Dans cet intervalle de température, le rapport des constantes de vitesse

$$R = k_{H_2}/k_{HD} = 1,24 + 0,03 \exp\left(\frac{490 \pm 6}{RT}\right)$$

Les facteurs préexponentiels dans R, sont en accord avec les calculs théo-

riques, soit pour un complexe activé linéaire, soit pour un complexe activé triangulaire, à la seule restriction que k (HD + Cl ⟶ HCl + D) soit approximativement égal à k (HD + Cl → DCl + H).

Par un choix convenable de la fonction potentielle à partir de l'un des modèles précédents, les auteurs trouvent une déviation maximum de 15 % entre ΔE expérimental et ΔE théorique, ΔE étant l'effet isotopique sur l'énergie d'activation.

La méthode L.E.P.S. a été appliquée plus récemment à cette réaction, pour un domaine de température plus étendu (jusqu'à 473°K), et elle rend compte des observations dans leurs grandes lignes, sans cependant rendre compte des résultats dans leurs détails (47).

Johnston et Goldfinger (16) ont d'autre part appliqué la méthode B.E.B.O. à une série de réactions parmi lesquelles les réactions d'enlèvement d'hydrogène par les atomes de chlore aux molécules CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2 et $CHCl_3$. Les paramètres p ont été ajustés à des données cinétiques.
Pour la première de ces réactions, le facteur préexponentiel et l'énergie d'activation sont en bon accord avec les valeurs expérimentales observées ; pour les autres réactions, l'accord est moins bon en ce qui concerne les énergies d'activation mais il reste satisfaisant pour les facteurs préexponentiels.

On remarque que pour les réactions de Cl avec les méthanes chlorés, les énergies d'activation observées ne montrent pas la décroissance attendue lorsque l'énergie de dissociation de la liaison C-H diminue (de CH_4 à CCl_3H). La différence entre les grandeurs d'énergie d'activation observées et calculées, augmente avec le nombre d'atomes de chlore de la molécule attaquée. En particulier, pour la réaction $CCl_3H + Cl$, l'énergie d'activation observée $E_{act} = 3,3$ kcalories mole^{-1} tandis que le calcul conduit à la valeur $E_{act} = 0,8$ k calorie mole^{-1}.

Johnston et Goldfinger considèrent que cet écart a un sens physique et l'attribuent à une attraction entre atome de chlore attaquant et atomes de chlore liés à la molécule entraînant la formation de complexes $HCl_2C - Cl - Cl$ plutôt que de complexes $Cl_3C-H-Cl$. La grandeur de cette attraction est donnée par la fonction de Lennard-Jones pour les interactions intermoléculaires des atomes Cl, appliquée au complexe activé. Ceci conduit les auteurs à prévoir que l'effet isotopique cinétique pour l'attaque de $CHCl_3$ par Cl doit être faible du même ordre que pour C_2H_6 et beaucoup plus faible que pour CH_4. En collaboration avec Chiltz, Eckling, Huyrechts, Meyers et Verbeke (47), ils ont effectivement observé la variation prévue de l'effet isotopique avec l'exothermicité, ce qui leur permet de considérer comme démontrée l'interprétation qui attribue une valeur trop élevée d'énergie d'activation aux interactions non liantes entre atomes de chlore.

D'autre part, ils calculent les effets isotopiques cinétiques en fonction de la température et de la chaleur de réaction pour différentes valeurs du paramètre p et les comparent aux données expérimentales obtenues entre 300 et 476°K. Ils remarquent que chaque réaction nécessite un paramètre p différent pour qu'un accord satisfaisant soit obtenu dans l'ensemble des résultats.

Ces auteurs mettent en parallèle la relation linéaire de Polanyi, et la relation entre potentiel d'activation et chaleur de réaction déduite pour différentes valeurs de p ; ils concluent à la supériorité de la méthode B.E.B.O.

e) Réactions Br + H_2 et I + H_2

Tout récemment Timmons et Weston (48) ont effectué l'étude expérimentale des réactions de l'atome Br avec les molécules H_2, HD, HT, D_2. Les trois modes de calcul utilisés (Eyring-Sato-Johnston) conduisent à des valeurs d'effet isotopique assez voisines mais

toutes inférieures aux valeurs observées.

Dans le cas des réactions I + H_2, étudiées par Sullivan [49], seule la méthode de Sato a été utilisée ; les rapports de vitesse spécifique ont été calculés pour différentes valeurs du paramètre. Un accord précis avec les valeurs expérimentales n'a pu être obtenu simultanément pour le facteur préexponentiel et pour l'énergie d'activation.

De l'ensemble des travaux concernant les réactions endothermiques, il ressort qu'il n'a pas été possible jusqu'ici d'obtenir un accord satisfaisant entre valeurs observées des effets isotopiques et valeurs calculées à partir de la théorie de l'état de transition, contrairement à ce qui a lieu pour les réactions exothermiques ou thermoneutres.

CHAPITRE II

PRODUCTION PHOTOCHIMIQUE DES RADICAUX CCl_3

1°) TRAVAUX ANTERIEURS

Dans le domaine de la cinétique des radicaux libres, la photochimie a ouvert la voie à de nombreuses études quantitatives depuis une dizaine d'années. Ces recherches se sont développées à partir des travaux de Noyes et Dorfman [50] permettant de considérer l'acétone comme une source reproductible de radicaux méthyles, ainsi que ceux de Gomer et Kistiakowsky [51] sur la vitesse absolue de recombinaison des radicaux méthyles.

Depuis, la photolyse de l'acétone a été étudiée par de nombreux auteurs, et l'on admet le processus primaire $CH_3\ COCH_3 + h\nu \longrightarrow CH_3\ \dot{C}O + \dot{C}H_3$, suivi de la décomposition thermique $CH_3\ \dot{C}O \rightarrow \dot{C}H_3 + CO$, le radical acétyle étant instable aux températures élevées. (L'énergie de dissociation D (CH_3 - CO) est comprise entre 10 et 18 kcalories). Pour des températures supérieures à 120°C, le processus primaire peut s'écrire : $CH_3\ COCH_3 + h\nu \longrightarrow 2\ \dot{C}H_3 + CO$, et la décomposition photochimique de l'acétone a souvent été utilisée comme source de radicaux CH_3.

La photolyse de l'hexafluoroacétone a également fait l'objet de nombreuses études. Ayscough et Steacie [52] [53] ont supposé que le seul mécanisme primaire intervenant dans cette photolyse est la formation de deux radicaux trifluorométhyles et d'une molécule d'oxyde de carbone, $CF_3\ COCF_3 + h\nu \longrightarrow 2\ \dot{C}F_3 + CO$, les produits formés observés étant CO et C_2F_6 ; de plus le rapport des rendements quantiques de ces deux produits est voisin de l'unité de 25°C à 300°C.

Cependant, Herzberg [54] a montré la présence du radical $:CF_2$ par son spectre d'absorption, au cours de la photolyse éclair de l'hexafluoroacétone. D'autre part, Kutsche [55] a remarqué la présence de perfluoroalkanes à longues chaines parmi les produits formés ; une autre réaction secondaire est l'addition de radicaux CF_3 à la double liaison C=O de la cétone parente.

Bien que le mécanisme ne soit pas aussi simple que les premiers travaux l'avaient laissé supposer, la photolyse de l'hexafluoroacétone a permis d'étudier de nombreuses réactions des radicaux trifluorométhyles.

La photolyse de l'hexachloroacétone n'avait fait l'objet d'aucune étude, lorsque ce travail fut entrepris. Par analogie avec la photolyse d'autres cétones symétriques, un mécanisme simple de formation de radicaux CCl_3 pouvait être attendu :

$$CCl_3\ COCCl_3 + h\nu \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + CCl_3\ \dot{C}O$$

ou

$$CCl_3\ COCCl_3 + h\nu \longrightarrow 2\ \dot{C}Cl_3 + CO,$$

Nous avons entrepris et poursuivi l'étude de la décomposition photochimique en phase gazeuse de cette cétone, en dépit des difficultés qu'elle allait présenter. Tandis que cette étude était en cours, Haszeldine et Nyman [56] effectuaient des recherches sur la photolyse en phase liquide de cétones perhalogénées parmi lesquelles, l'hexachloroacétone. Plus tard, Bowles, Majer et Robb [57] [58] ont étudié la photodécomposition en phase gazeuse des dichlorotétrafluoroacétone, trichlorotrifluoroacétone et tétrachlorodifluoracétone à la longueur d'onde de 3130 Å. Leurs résultats montrent des analogies intéressantes avec ceux que

nous obtenons dans ce travail.

Une autre source de radicaux CCl_3 est la décomposition photochimique du bromotrichlorométhane. Les premières observations concernant cette décomposition sont dues à Paterno [59] qui remarquait la formation de brome et d'hexachloroéthane après irradiation par la lumière ultra-violette. Un certain nombre de réactions mettant en jeu la formation photochimique de radicaux CCl_3 par photolyse de CCl_3Br ont été effectuées depuis une quarantaine d'années [60][61][62]. Toutefois jusqu'en 1939, la formation de radicaux CCl_3 n'était pas invoquée pour l'interprétation du mécanisme. C'est à cette époque que Franke et Schumacher [63] ont admis l'intervention de ces radicaux au cours de la photooxydation de CCl_3Br en présence de Br_2 et Cl_2. Des études ultérieures ont montré l'importance des réactions consécutives à l'acte photochimique primaire. Ainsi Day [64] rend compte de la décomposition photochimique, en présence de brome, de CCl_3Br en solution dans le tétrachlorure de carbone, par le mécanisme suivant :

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2\dot{Br} \qquad (1)$$

$$\dot{Br} + CCl_3Br \longrightarrow Br_2 + \dot{C}Cl_3 \qquad (2)$$

$$\dot{C}Cl_3 + Br_2 \longrightarrow CCl_3Br + \dot{Br} \qquad (3)$$

$$\dot{C}Cl_3 + CCl_3Br \longrightarrow C_2Cl_6 + \dot{Br} \qquad (4)$$

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_6 \qquad (5)$$

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{Br} \longrightarrow CCl_3Br \qquad (6)$$

$$\dot{Br} + \dot{Br} + M \longrightarrow Br_2 + M \qquad (7)$$

$$\dot{Br} + Br_2 \longrightarrow Br_3 \qquad (8)$$

$$Br_3 + Br_3 \longrightarrow 3Br_2 \qquad (9)$$

conduisant à la réaction globale :

$$2\ CCl_3Br \xrightarrow[Br_2]{h\nu} C_2Cl_6 + Br_2$$

Les réactions intervenant dans ce processus ont été l'objet d'études ultérieures qui ont permis de préciser leur rôle à partir des données cinétiques qui les caractérisent. La réaction (2) d'échange entre brome et bromotrichlorométhane a été étudiée par différents auteurs (65)(66) qui observent pour cette réaction des énergies d'activation apparentes en bon accord, 8 kcalories mole $^{-1}$ d'après Miller et Villard et 10,2 kcalories mole $^{-1}$ d'après Davidson et Sullivan). La cinétique de formation de C_2Cl_6 a été étudiée par Becker [67], à partir de solutions de CCl_3Br et Br_2 dans CCl_4, chauffées à 200°C, et les résultats de cet auteur

sont très voisins de ceux obtenus par Day au cours de son étude de décomposition photochimique. Les études de Melville, Robb et Tutton [68] ont permis d'obtenir des données quantitatives concernant la vitesse de recombinaison des radicaux CCl_3 en phase liquide ($k = 0,05\ 10^9$ l mole^{-1} sec^{-1}). Des études ultérieures ont étendu ces données [16].

En 1958, Young [69] a fait une étude détaillée du mécanisme intervenant au cours de la décomposition photochimique de CCl_3 Br en phase gazeuse par la lumière U.V. de longueur d'onde 2537 Å. Il compare la radiolyse ($C^o{}_{60}$) et la photolyse de CCl_3 Br. Dans les deux cas les principaux produits formés sont CCl_4, CCl_2Br_2, C_2Cl_6 et Br_2 avec prédominance de CCl_4 et CCl_2Br_2 dans le cas de la radiolyse et prédominance de C_2Cl_6 et Br_2 dans le cas de la photolyse. L'énergie fournie à la molécule CCl_3Br par absorption d'un quantum de lumière de longueur d'onde de 2537 Å est d'environ 113 kcalories mole^{-1}. La coupure CCl_3-Br nécessitant 49 kcalories mole^{-1}, un excédent d'énergie de 64 kcalories est réparti entre le radical CCl_3 et l'atome Br. Les radicaux CCl_3 peuvent ainsi être formés dans un état hautement excité, ce qui leur permet de participer à des réactions nécessitant une énergie d'activation élevée. Young considère les deux coupures initiales :

$$CCl_3\ Br + h\nu \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + \dot{B}r$$

$$CCl_3\ Br + h\nu \longrightarrow \dot{C}l + \dot{C}Cl_2\ Br$$

cette dernière étant peu importante. Parmi les réactions secondaires, interviennent celles de radicaux "chauds".

$$\underline{\dot{C}Cl}_3 + M \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + M$$

$$\underline{\dot{C}Cl}_3 + CCl_3\ Br \longrightarrow C_2\ Cl_6 + \dot{B}r$$

$$\underline{\dot{C}Cl}_3 + CCl_3\ Br \longrightarrow CCl_4 + \dot{C}Cl_2\ Br$$

$$\underline{\dot{C}Cl}_3 + CCl_2\ Br_2 \longrightarrow CCl_4 + \dot{C}ClBr_2$$

Ces réactions s'ajoutent aux réactions radicalaires "thermiques" dont la vitesse dépend de la température ainsi qu'aux réactions de recombinaison.

2°) TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Le dispositif habituellement employé pour la photolyse U.V. en phase gazeuse est essentiellement constitué par une cellule fermée par des fenêtres de quartz contenant les produits à irradier, laquelle est traversée par un faisceau lumineux émis par une lampe à vapeur de mercure disposée au foyer d'une lentille de quartz. La cellule est raccordée à une rampe permettant l'introduction des échantillons et la récupération des produits formés. Dans le présent travail, la technique expérimentale est compliquée, d'une part par le caractère corrosif des molécules chlorées et bromées, d'autre part par leur faible volatilité. En outre pour ces molécules, des effets de paroi importants peuvent intervenir dans le processus réactionnel. Une attention particulière doit être portée sur les réactions de surface et ceci entraine des modifications du mode opératoire usuel.

a) Dispositif expérimental (fig. 9)

La source U.V. utilisée dans toutes les expériences est constituée par un brûleur à vapeur de mercure à pression moyenne (Philips, type H.P.K. 125) à alimentation stabilisée. Le collimateur de quartz a une distance focale de 6 cm. Entre le collimateur et la cellule sont disposés les filtres ; pour isoler la raie 3130 Å plusieurs filtres sont combinés, verre "red purple Corex" A n° 9863 (ou Shott U.G.5.), chromate de potassium, sulfate de Nickel et phtalate acide de potassium [70]. Dans le cas de la photolyse du bromotrichloromé-

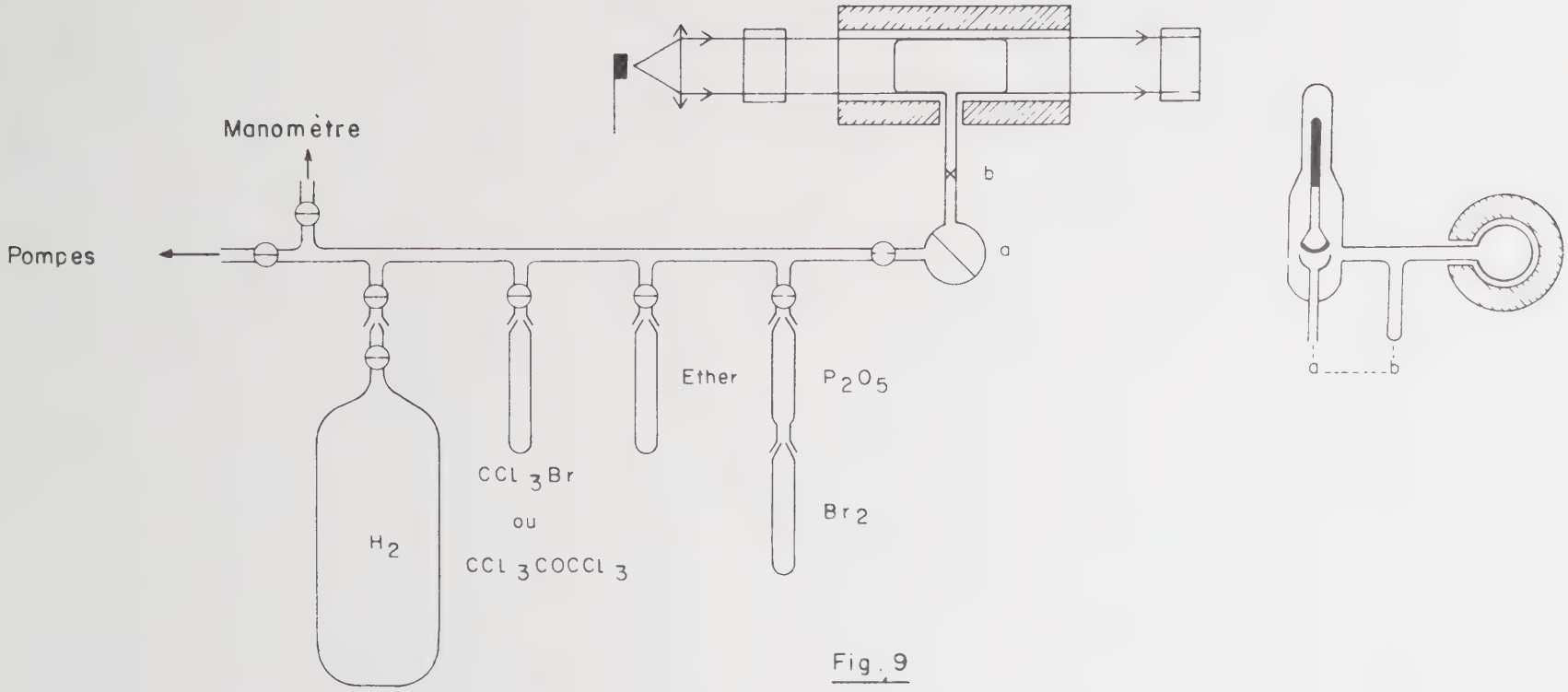

Manomètre
Pompes
b
a
Ether
P_2O_5
CCl_3Br
ou
CCl_3COCCl_3
Br_2
H_2
a
b

Fig. 9

thane, le seul filtre utilisé est une lame de pyrex permettant la transmission de la lumière de longueurs d'onde supérieures à 3130 Å.

Les cellules utilisées, de 159 ou 132 cm3, sont en quartz transparent ou en pyrex, soit brutes soit polies intérieurement, leurs extrêmités étant constituées par des lames planes et parallèles de 2 mm d'épaisseur. Ces cellules sont maintenues dans un four fermé aux deux extrémités par des fenêtres de quartz de 2 mm d'épaisseur, en vue d'une meilleure homogénéité thermique. La température du four mesurée par des thermocouples est régulée à un degré près. Un robinet lubrifié avec une graisse à base de silicones ("Dow Corning Silicone lubricant") sépare la cellule de la rampe. Une vanne de verre à commande magnétique placée entre le robinet et la cellule évite le contact entre le milieu réactionnel et le lubrifiant ; elle peut être chauffée ainsi que la canalisation qui la relie à la cellule, au moyen d'un enroulement chauffant en vue d'éviter les condensations dans cette partie de l'appareillage.

b) Mode opératoire.

1 - Préparation de la cellule.

Avant chaque expérience la cellule est chauffée entre 400° et 500°C sous vide pendant un temps variant de quelques heures à plusieurs jours suivant l'état de la cellule. Ce chauffage prolongé est nécessaire car il est difficile d'éliminer l'eau absorbée sur les parois, et comme nous le verrons plus loin, des résultats satisfaisants ne sont obtenus que si la surface est parfaitement séchée. Cette condition n'est d'ailleurs pas suffisante, car une surface neuve ne permet pas d'obtenir une bonne reproductibilité. La surface a un effet par sa superficie, par sa nature, et en conséquence par son histoire. L'étude de cet effet a nécessité l'utilisation de cellules ayant des rapports surface-volume différents. En particulier ce résultat a été obtenu en plaçant des fragments de quartz dans la cellule.

2 - Remplissage.

L'introduction de l'hexachloroacétone ou du bromotrichlorométhane dans la cellule se fait par distillation sous vide, la quantité qui doit être photolysée étant recueillie dans une tubulure, voisine de la cuve, maintenue à la température de l'azote liquide. La pression d'hydrogène introduit après condensation est lue au manomètre à l'huile. La quantité d'hexachloroacétone est mesurée par pesée tandis que la quantité de bromotrichlorométhane est celle contenue dans un volume connu, à une pression égale à sa tension de vapeur, pour une température légèrement inférieure à l'ambiante.

Pour quelques expériences, la quantité de bromotrichlorométhane devant être photolysée est également mesurée par pesée ; toutes précautions sont prises pour que cette opération soit effectuée avec le maximum de précisions grâce à l'emploi d'un récipient de transfert évitant les pertes de produits et les contaminations, et pouvant être raccordé facilement à la rampe.

3 - Irradiation-actinométrie.

Dans la plupart des expériences, le faisceau lumineux traverse la cellule sur toute sa section, mais au cours de l'étude des effets de surface, un diaphragme a permis d'obtenir un faisceau de diamètre inférieur à celui de la cellule.

A la sortie de la cellule, est disposée, sur le trajet du faisceau lumineux, une cuve actinométrique contenant une solution de ferrioxalate de potassium et permettant la mesure d'intensité du rayonnement U.V. par dosage spectrophotométrique du sel ferreux formé. Dans le cas de la photolyse de l'hexachloroacétone une mesure est faite, la cellule à photolyse étant vide, une autre au cours de la photolyse, ce qui permet de calculer le rendement quantique de la production d'oxyde de carbone. Des mesures faites avec le même dispositif,

pour l'acétone dans des conditions de température et de pression déterminées, permettent de comparer les valeurs des rendements quantiques obtenus dans chaque cas, et d'exprimer ces rendements en nombre de molécules formées par quanta absorbé.

Un dispositif comportant deux cellules photoélectriques, l'une éclairée par un flux lumineux constant, l'autre éclairée par le faisceau sortant de la cellule, permet de suivre les variations de l'intensité absorbée par le bromotrichlorométhane et les produits formés, au cours de la photolyse.

4 - Analyse des produits formés.

Le fractomètre de type commercial utilisé au cours de ce travail comporte un détecteur à fil chauffé. L'hélium est utilisé comme gaz porteur et la colonne (longueur = 1,10 m, diamètre intérieur = 3 mm) remplie de célite imprégnée d'huile de silicone, est maintenue à 134°C dans le cas de l'analyse des produits de la photolyse de l'hexachloroacétone. Les pics obtenus sont successivement, ceux de l'air, éther, CCl_3H, CCl_4, C_2Cl_4, C_2Cl_6 et CCl_3COCCl_3.

Une température de 124°C permet une bonne séparation des pics correspondant aux produits formés par photolyse du bromotrichlorométhane. Les pics observés correspondant à des temps de passage croissants sont, dans ce cas, dus successivement à l'air, BrH, éther, Br_2 (BrH, éther et Br_2 pouvant être mal résolus), CCl_3H ou CCl_3D, CCl_4, CCl_3Br, C_2Cl_4, CCl_2Br_2, C_2Cl_6. La durée d'une analyse est d'environ une heure. Les produits recueillis à la sortie du système détecteur ont été identifiés par spectrométrie de masse.

Chaque série d'expériences a été précédée par un étalonnage au moyen de solutions de référence. Des contrôles réguliers de cet étalonnage ont montré qu'aucune modification de la colonne ou du système détecteur n'est intervenue au cours du temps. Pour chaque expérience, deux à trois analyses successives nécessitant chacune 10 mm3 de solution permettent d'observer une bonne reproductibilité.

La sensibilité du système détecteur est telle que le nombre de moles minimum pouvant être détecté est d'environ 2.10^{-9} mole pour CCl_4 et 1.10^{-8} mole pour C_2Cl_6 correspondant respectivement à une hauteur de pic de 5 mm et à une surface de 30 mm^2.

Précision des mesures.

Les différentes sources d'erreur possible sont, d'une part celles portant sur l'analyse des produits formés (surface des pics, volume de solution introduit dans le fractomètre), d'autre part celles résultant d'adsorption ou de condensation possible sur les parois Ces dernières erreurs sont limitées en augmentant le temps de condensation des produits, à l'introduction ainsi qu'après photolyse ; les tubulures sont chauffées à la flamme pour éviter les condensations sur leurs parois. D'après l'estimation des différentes erreurs, les vitesses de formation de CCl_3H et CCl_4 sont déterminées à 6 % près, celle de C_2Cl_6 à 9 %.

Produits utilisés.

L'hexachloroacétone fournie par "The Matheson Company" renferme quelques impuretés parmi lesquelles l'hexachloroéthane . Après séchage, elle est purifiée par fractométrie en phase gazeuse, puis séchée à nouveau sur sulfate de calcium. L'utilisation d'une colonne préparative permet l'introduction de 1 cm3 du produit à purifier. A la sortie du système détecteur, le produit est recueilli à la température de 0°C.

Après deux ou trois passages successifs à travers la colonne, on recueille un produit dont le degré de pureté est suffisant pour que les pics correspondant aux impuretés n'apparaissent pas sur le fractogramme dans les conditions d'analyse.

Le bromotrichlorométhane contient les impuretés CCl_2Br_2 et CCl_4 qui sont éliminées par fractométrie. Il est ensuite séché sur anhydride phosphorique ou sur sulfate de

Les produits servant à l'étalonnage de la colonne, CCl_3H, CCl_4, C_2Cl_4 et l'é- sont des produits "Merck" fournis avec un degré de pureté suffisant.
C_2Cl_6 est purifié par sublimation et séché sous vide en présence de P_2O_5, avant introduction

Photolyse de CCl_3COCCl_3

L'absorption de lumière dans le proche ultra-violet conduit à la dissociation de [illegible] à celle des cétones halogénées. La fig. 10 montre la variation du coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde pour l'acétone, l'hexafluoroacétone et l'hexachloracétone. La substitution d'atomes de chlore aux atomes d'hydrogène dans la molécule d'acétone conduit à une augmentation du coefficient d'extinction molaire et à un déplacement du maximum d'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde. L'examen de ces trois courbes en comparaison du spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure, montre que la radiation de longueur d'onde 3130 Å est plus apte à effectuer la photolyse des trois cétones ; cette radiation est la plus intense dans la région considérée et correspond à une énergie minimum bien que suffisante pour effectuer la coupure carbone-carbone. L'énergie associée à la lumière de longueur d'onde 3130 Å est en effet de 92,5 kcalories mole $^{-1}$. Majer [illegible] a mesuré l'énergie de la dissociation carbone-carbone dans l'hexachloroacétone par la méthode d'impact électronique. Il obtient 70 kcalories mole $^{-1}$. Cette valeur est voisine de celle de l'énergie de dissociation de la liaison C-C dans l'acétone, obtenue par des méthodes cinétiques et plus récemment par impact électronique. Les différentes méthodes donnent des valeurs concordantes [72] [73], d'environ 71 kcalories mole $^{-1}$.

La coupure de la liaison C-C de l'hexachloroacétone par la lumière de longueur d'onde 3130 Å est donc énergétiquement possible. Nous ne possédons pas de données concernant l'énergie de dissociation de la liaison C-C dans cette même cétone, mais elle est vraisemblablement inférieure à 92,5 kcalories mole $^{-1}$. Du point de vue énergétique, la coupure [illegible] des atomes de chlore est possible.

a) Produits de la photolyse.

Dans un premier travail [74], qui portait sur l'étude photochimique de l'hexachloroacétone par détermination des quantités d'oxyde de carbone produit, nous avions prévu la formation d'un certain nombre de composés résultant de réactions secondaires de dimérisation, d'enlèvement d'atome de chlore et de recombinaison. Par la suite nous avons pu séparer et caractériser un certain nombre d'entre eux parmi lesquels, C_2Cl_6, CCl_4 et C_2Cl_4 dont nous avons mesuré les vitesses de formation pour des températures variant de 100° à 200°C.

En outre, nous avons identifié parmi les produits de photolyse en phase liquide, CCl_3 COC_2 Cl_5, $(CCl_3CO)_2$, ainsi que des dicétones et tricétones perchlorées et des hydrocarbures chlorés en C_3 et C_4. Un certain nombre d'entre eux ont également été mis en évidence comme produits de photolyse en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, CCl_3 COC_2 Cl_5 se dépose sur les parois de la cuve. Une solution dans le benzène du dépôt sur les parois, montre un spectre infra-rouge voisin de celui de CCl_3 $COCCl_3$ avec apparition d'une nouvelle bande dans la région des fréquences de vibration de la liaison C-C et un déplacement de 20 cm $^{-1}$ vers les faibles fréquences de la bande d'absorption correspondant aux liaisons C-Cl. Ces modifications pourraient correspondre, d'une part à l'existence d'une liaison C-C dans l'extrémité pentachloroéthyle de l'octachlorométhylcétone, d'autre part à la

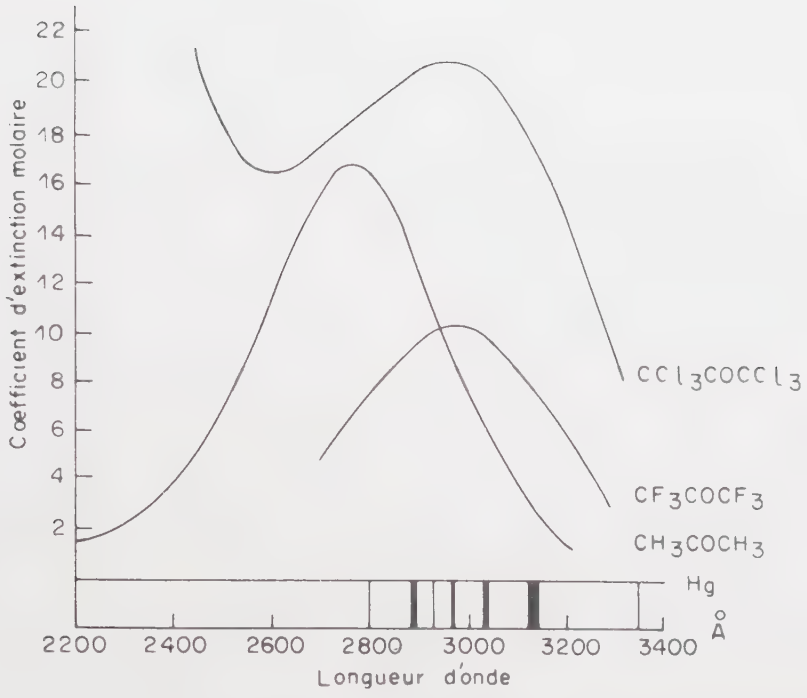


Fig. 10

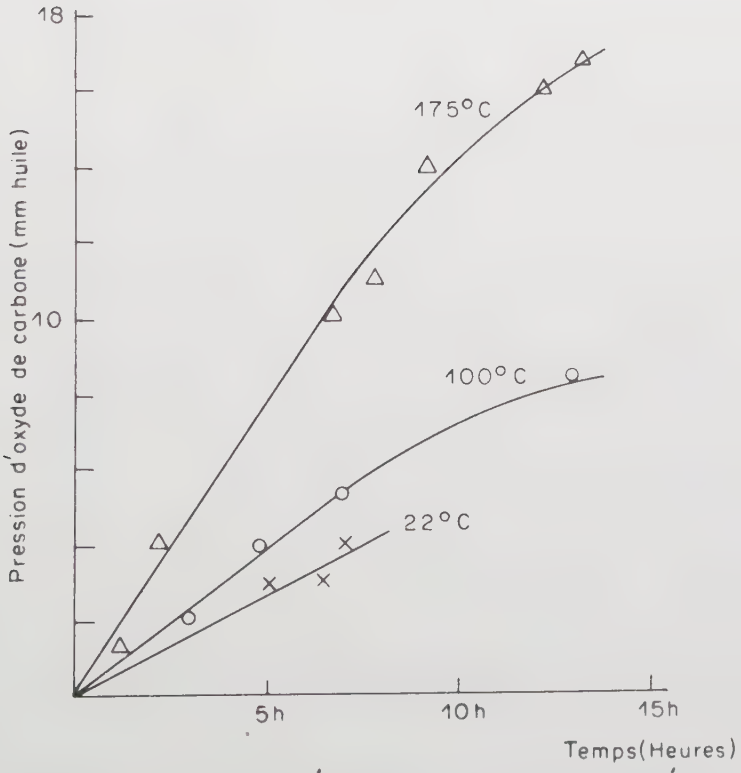


Fig. 11 - Pression d'oxyde de carbone formé au cours de la photolyse de CCl_3COCCl_3

présence d'atomes de chlore supplémentaires liés différemment.

Parmi les produits recueillis après photolyse en phase gazeuse de l'hexachloroacétone à 150°C, une dicétone, vraisemblablement $(CCl_3CO)_2$ a été caractérisée par le complexe rouge que donne la dioxime correspondante avec les sels de nickel.

L'analyse par spectrométrie de masse des produits recueillis après photolyse met en évidence l'existence d'un composé contenant deux atomes d'oxygène et cinq carbones par la présence de fragments $C_5O_2Cl_4$. Un autre fragment dont la masse correspond à $C_6O_3Cl_5$ est aussi présent.

b) Formation d'oxyde de carbone.

Les expériences dont les résultats sont portés sur la figure 11 ont été effectuées pour des pressions d'hexachloroacétone égales à sa tension de vapeur à la température ambiante (0,4 à 0,5 mm Hg). La concentration d'hexachloroacétone demeurait constante pendant toute la durée de l'expérience, la communication restant établie entre la cellule irradiée et une réserve d'hexachloroacétone liquide maintenue à température constante. La quantité d'oxyde de carbone formé dans ces conditions est proportionnelle au temps d'irradiation jusqu'à une durée de huit heures, ce qui témoigne de la reproductibilité du mécanisme responsable de la formation de CO.

La quantité de rayonnement traversant la cellule est de l'ordre de 10^{17} quanta-seconde $^{-1}$ et l'énergie absorbée au cours de la photolyse est en moyenne égale à 10 % de l'énergie incidente.

Des mesures actinométriques ont permis de connaître l'intensité absorbée au cours de plusieurs séries d'irradiations effectuées à 183, 275, 325 et 350°C, pour des concentrations différentes d'hexachloroacétone, variant de 1.10^{-7} à 20.10^{-7} mole cm^{-3}. Les résultats de ces expériences sont portés sur les tableaux I et II et sur la figure 12. Ils correspondent à une durée d'irradiation de deux heures.

Le rendement quantique est exprimé en nombre de molécules de CO formées par quanta absorbé. Les valeurs absolues de rendement quantique sont obtenues en photolysant l'acétone avec le dispositif utilisé pour l'hexachloroacétone, dans des conditions bien déterminées pour lesquelles le rendement quantique de CO est l'unité (53).

Le rendement quantique de la formation de CO est indépendant de la concentration d'hexachloroacétone à 183°C et 275°C tandis qu'à 325°C et 350°C, il croît avec cette concentration. Pour une concentration donnée, ce rendement quantique, sensiblement le même à 183 et 275°C, croît brusquement à 325 puis 350°C. De ces résultats, on peut immédiatement déduire qu'entre 275 et 325°C il y a formation de CO par une réaction non photochimique, décomposition thermique d'une molécule ou d'un radical contenant CO, cette molécule ou ce radical provenant d'une réaction secondaire variant avec la concentration d'hexachloroacétone. Cette éventualité sera discutée en même temps que le mécanisme envisagé pour l'ensemble des réactions intervenant dans la photolyse. Notons déjà que la décomposition thermique de l'hexachloroacétone ne devient appréciable que vers 500°C. Différents essais ont montré que cette décomposition était négligeable à 360°C. Dans ces conditions la formation de CO parait résulter de la décomposition de produits de la photolyse.

Le rendement quantique de CO est faible pour l'ensemble des résultats. Il faut atteindre la température de 350°C pour obtenir un rendement voisin de l'unité. Mais à cette température la variation de ce rendement devient incohérente de sorte que les résultats sont difficiles à interpréter.

TABLEAU I

Effet de la concentration sur la vitesse de formation de CO

Température (°C)	Hexachloroacétone (moles $cm^{-3} \cdot 10^8$)	CO (mmHg)	CO (moles $cm^{-3} \cdot 10^8$)	Φ CO
183	32,4	0,11	1,24	0,047
	48,3	0,21	2,24	0,036
	88,8	0,27	2,88	0,036
	110,0	0,46	4,91	0,032
	114,3	0,46	4,91	0,028
	144,9	0,42	4,48	0,042
275	49,9	0,33	3,52	0,042
	96,1	0,28	2,99	0,028
	131,7	0,44	4,70	-
325	9,6	0,11	1,24	0,08
	64,8	0,73	7,87	0,09
	71,1	0,85	9,11	0,11
	148,4	1,68	21,13	0,22
350	6,9	0,16	1,71	0,18
	55,6	1,12	11,97	0,8
	55,8	1,03	9,6	0,38

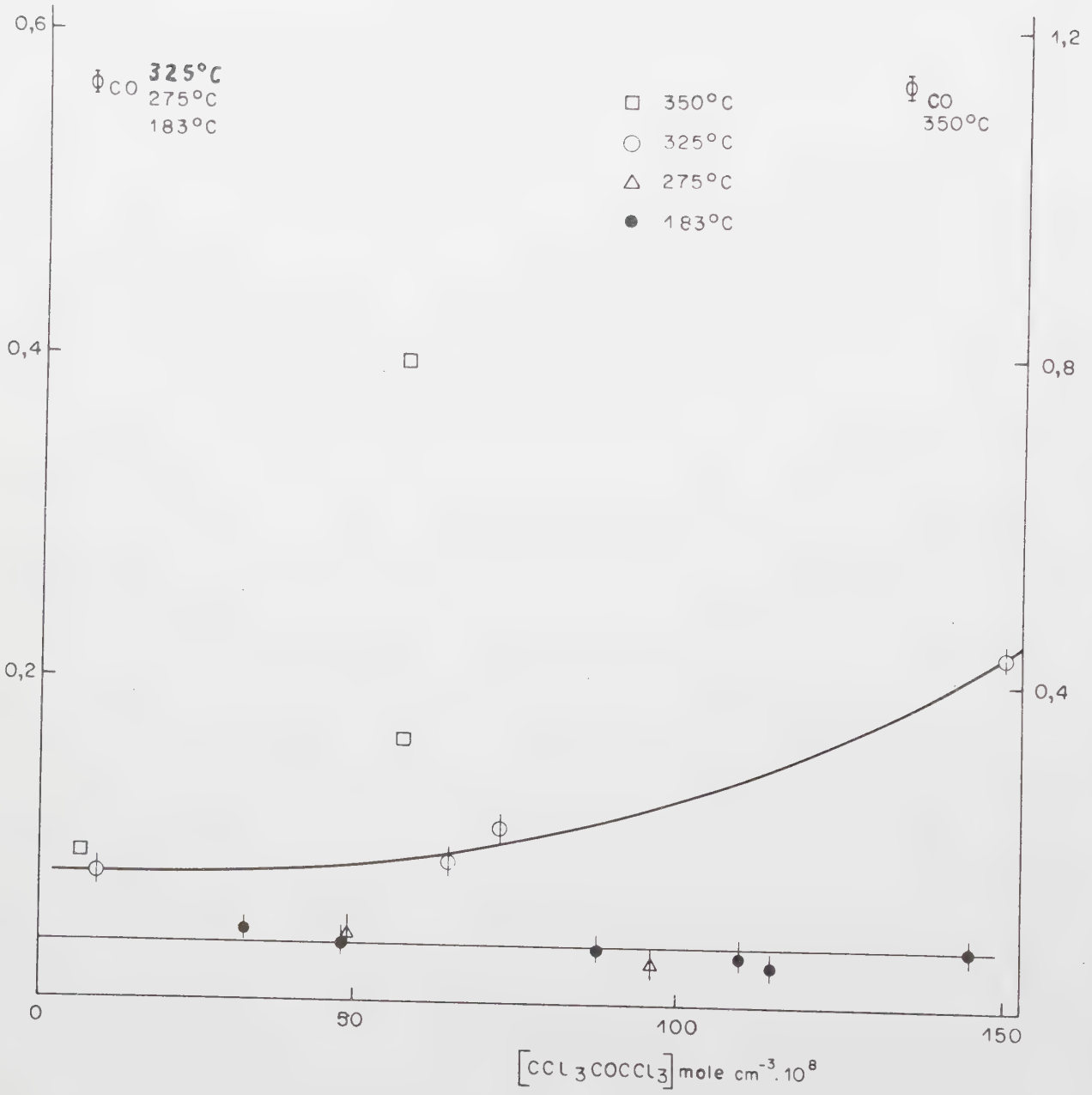


Fig. 12 - Rendement quantique de la formation de CO en fonction de la concentration de CCl_3COCCl_3, pour différentes températures

TABLEAU II

Effet de la température sur la vitesse de formation de CO

Température (°C)	Hexachloroacétone (moles $cm^{-3}.10^8$)	CO (mmHg)	CO (moles $cm^{-3}.10^8$)	Φ_{CO}
183	88,8	0,27	2,88	0,036
275	96,1	0,28	2,99	0,028
325	71,1	0,85	9,11	0,11
183	132,5	0,58	6,20	0,042
275	131,7	0,44	4,70	-
325	148,4	1,68	21,13	0,218
183	48,3	0,21	2,24	0,036
275	49,8	0,33	3,52	0,043
325	64,8	0,73	7,87	0,09
350	55,6	1,12	11,9	0,8

c) Formation de CCl_4, C_2Cl_6, C_2Cl_4.

Les quantités de C_2Cl_6, CCl_4 et C_2Cl_4 formés au cours de la photolyse, pour des températures de 100 à 250°C, sont portées dans le tableau III. On remarque que le rendement pour ces produits est du même ordre que celui de la formation de l'oxyde de carbone.

D'après les produits identifiés dans la photolyse de l'hexachloroacétone par la radiation de longueur d'onde 3.130 Å, les actes primaires A, B et C peuvent être envisagés.

$$CCl_3COCCl_3 + h\nu \longrightarrow CCl_3\dot{C}O + \dot{C}Cl_3 \quad (A)$$

$$CCl_3COCCl_3 + h\nu \longrightarrow CO + 2\dot{C}Cl_3 \quad (B)$$

$$CCl_3COCCl_3 + h\nu \longrightarrow CCl_3CO\dot{C}Cl_2 + \dot{C}l \quad (C)$$

La coupure photochimique A est énergétiquement possible et les fragments portent un excès d'énergie.

L'énergie nécessaire à la coupure B, serait supérieure à 92 kcalories mole $^{-1}$ (75) et l'énergie fournie par la radiation utilisée est de 92,5 kcalories. Des atomes de chlore formés par l'étape (C) interviennent dans le mécanisme comme il sera montré dans la discussion. Les étapes primaires pourront être suivies par les réactions :

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_6 \quad (1)$$

$$\dot{C}Cl_3 + CCl_3COCCl_3 \longrightarrow CCl_4 + \dot{C}Cl_2COCCl_3 \quad (2)$$

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_2COCCl_3 \longrightarrow CCl_3CCl_2COCCl_3 \quad (3)$$

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}l \longrightarrow CCl_4 \quad (4)$$

$$\dot{C}l + \dot{C}l + M \longrightarrow Cl_2 + M \quad (5)$$

$$CCl_3\dot{C}O + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow CCl_3COCCl_3 \quad (6)$$

$$CCl_3\dot{C}O + CCl_3\dot{C}O \longrightarrow (CCl_3CO)_2 \quad (7)$$

$$\dot{C}Cl_2COCCl_3 + h\nu \longrightarrow :CCl_2 + CCl_3\dot{C}O \quad (8)$$

$$\dot{C}Cl_2COCCl_3 \longrightarrow CO + \dot{C}Cl_3 + :CCl_2 \quad (9)$$

$$:CCl_2 + :CCl_2 \longrightarrow C_2Cl_4 \quad (10)$$

$$CCl_3\dot{C}O \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + CO \quad (11)$$

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_4 + Cl_2 \quad (12)$$

En considérant les réactions 1 et 2, comme responsables de la formation de C_2Cl_6 et de CCl_4, les constantes de vitesse de ces réactions doivent vérifier la relation :

$$\frac{k_2}{k_1^{1/2}} = \frac{\text{Vitesse de formation de } CCl_4}{(\text{Vitesse de formation de } C_2Cl_6)^{1/2}\left[CCl_3COCCl_3\right]}$$

La variation de $\log \frac{k_2}{k_1^{1/2}}$ en fonction de 1/T est représentée sur la figure 13.

TABLEAU III

Produits de photolyse de CCl_3COCCl_3

T (°C)	CCl_3COCCl_3 (moles $cm^{-3}.10^7$)	Durée Sec.	CO	C_2Cl_6	CCl_4	C_2Cl_4	$\frac{CCl_4}{C_2Cl_4}$	$k_2/k_1^{1/2}$ ($cm^{3/2}\ mole^{-1/2} sec^{-1/2}$)
			(moles $cm^{-3}.10^8$)					
108	8,68	3.600	3,33	0,51	0,58	0,27	2,1	1,7
109,5	4,52	5.400	2,20	0,68	0,92	0,24	3,8	2,6
118	7,25	7.200	4,68	2,06	3,47	0,19	18,2	3,9
118	7,25	7.860	2,34	1,43	2,20	-	-	2,8
130	8,70	7.200	3,28	1,85	3,24	0,23	14,1	3,2
147,5	3,39	"	2,53	1,16	2,2	0,12	18,3	7,1
147,5	7,55	"	-	1,58	4,28	0,37	11,5	5,3
168	4,58	"	6,57	1,58	3,37	1,13	3	7,2
168	5,4	"	-	0,65	3,07	0,43	7,1	8,3
168	3,78	"	3,57	1,26	3,11	0,85	3,6	8,7
168	5,41	"	4,16	0,74	3,22	0,49	6,5	8,2
168	4,3	"	3,57	0,49	2,65	0,61	4,4	10,4
181	5,04	"	4,88	0,86	3,87	1,13	3	7,2

TABLEAU III (suite)

Produits de photolyse de CCl_3COCCl_3

181,5	3,22	"	2,8	1,16	2,44	0,75	3,2	8,3
200	3,59	7.200	3,28	0,66	4,36	1	4,3	17,8
200	6,68	3.600	-	0,135	2,15	0,3	7,1	14,8
220	5,4	7.200	2,8	0,27	3,79	0,49	7,7	16
220	5,11	"	5,82	0,55	7,26	1,47	4,9	22,7
220	3,59	"	2,34	0,26	2,80	0,60	4,6	18,5
221,5	4,43	"	8,9	0,93	9,47	2,99	3,1	26
237	5,29	"	6,1	0,26	7,31	1,58	4,6	17,2
237	6,21	"	7,32	1,26	17	2,08	8,1	21,2
250	3,69	"	3,28	0,15	4,6	0,67	6,8	37,7
250	5,66	"	3,28	0,14	3,1	0,71	4,4	17,1
252	5,46	"	11,7	1,72	29,9	6,79	4,4	49,9

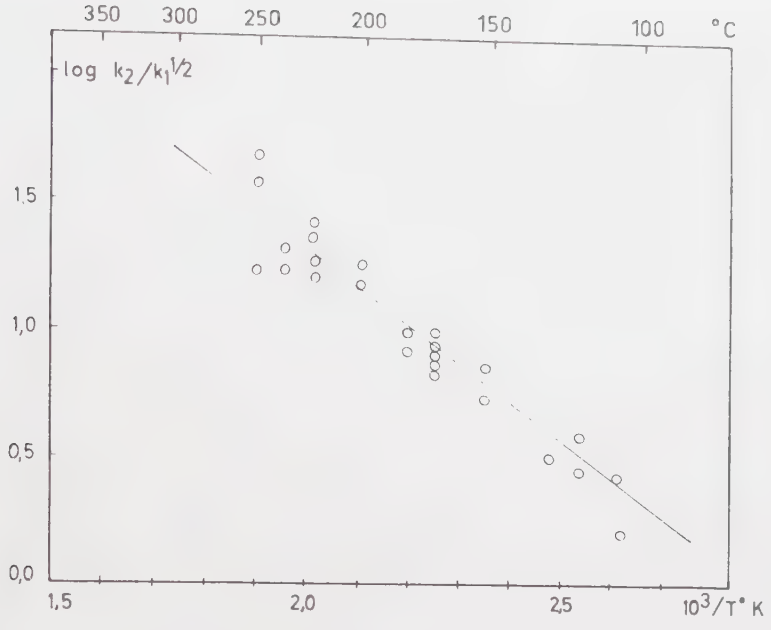


Fig-13. Variation du rapport $k_2/k_1^{1/2}$ avec la température

$$CCl_3 + CCl_3COCCl_3 \xrightarrow{k2} CCl_4 + CCl_2COCCl_3$$

$$CCl_3 + CCl_3 \xrightarrow{k1} C_2Cl_6$$

Il n'a pas été possible d'obtenir une meilleure reproductibilité malgré de nombreux essais de préparation de la surface ; l'état de celle-ci se trouve sans cesse modifié par suite de la formation d'un dépôt brunâtre s'accentuant au cours des expériences.

L'énergie d'activation apparente de la réaction 2, déduite des résultats expérimentaux, est environ égale à 7 ± 1 kcalories mole $^{-1} + \frac{1}{2} E_1$.

La valeur d'énergie d'activation E_1 pour la réaction de recombinaison des radicaux CCl_3 peut être supposée faible, si l'on admet qu'elle est voisine de celle des réactions de recombinaison des radicaux CH_3 (51), évaluée à 0,7 kcalorie mole $^{-1}$ et de celle des radicaux CF_3 (76), comprise entre 1,2 et 2 kcalories mole $^{-1}$. Ainsi la contribution du terme $\frac{1}{2} E_1$ est négligeable.

d) Discussion.

Nous avons vu que les rendements quantiques de formation de CO sont faibles pour des températures inférieures à 350°C, alors qu'à cette température, sa valeur peut être voisine de l'unité. Nous pouvons en conclure qu'aux températures les plus basses, la dissociation suivant B est faible et qu'il en est de même de la décomposition des radicaux

CCl_3CO, CCl_3COCCl_2 et de la molécule $CCl_3COC_2Cl_5$.

Le rendement pour la formation de C_2Cl_6, CCl_4 et C_2Cl_4 est étalement faible ce qui montre que les processus A et C ne jouent pas par rapport à B un rôle prédominant, en remarquant cependant que des radicaux CCl_3 disparaissent par les réactions 3 et 6 d'addition aux radicaux CCl_3CO et CCl_3COCCl_2 ainsi que par des réactions aboutissant à la formation de molécules plus complexes du type de celles mentionnées plus haut.

L'éventuelle formation de CCl_4 par la réaction (4) des radicaux CCl_3 avec les atomes Cl, pourrait abaisser la valeur d'énergie d'activation observée pour (2). Pour connaître l'importance de cette réaction indépendante de la température des résultats à températures plus élevées seraient nécessaires et permettraient d'observer, s'il y a lieu, une variation de pente dans la représentation d'Arrhenius. Malheureusement le mécanisme est, comme nous l'avons vu, compliqué par des décompositions thermiques pour les températures plus élevées et les résultats obtenus sont très dispersés.

Haszeldine et Nyman [56] ont proposé un mécanisme pour expliquer la présence des produits qu'ils observent après photolyse en phase liquide de CCl_3COCCl_3 par irradiation avec la lumière non filtrée émise par une lampe U.V. (Hanovia S.250). Ils observent une vitesse de photolyse très faible et l'attribuent à des effets cages ainsi qu'à une importante recombinaison des radicaux primaires. Les produits identifiés sont, CCl_3COCl, $CCl_3CCl_2CCl_3$, et C_2Cl_6. Les deux étapes primaires A et C proposées par les auteurs,

$$CCl_3COCCl_3 + h\nu \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + CCl_3\dot{C}O \qquad (A)$$

$$CCl_3COCCl_3 + h\nu \longrightarrow \dot{C}l + \dot{C}Cl_2COCCl_3 \qquad (C)$$

sont suivies par les réactions secondaires :

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_6$$

$$CCl_3COC\dot{C}l_2 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow CCl_3COCCl_2CCl_3$$

$$CCl_3COCCl_2CCl_3 + h\nu \longrightarrow CO + CCl_3CCl_2CCl_3$$

$$CCl_3\dot{C}O + Cl_2 \longrightarrow CCl_3COCl + \dot{C}l$$

Le tétrachlorure de carbone n'a pas été identifié sauf lorsque la photolyse a lieu en présence de chlore, ce qui signifierait soit que le mécanisme C de coupure de Cl est peu important, soit que la réaction (4) de recombinaison des radicaux CCl_3 et des atomes Cl n'intervient pas.

Un mécanisme du type C a été considéré comme peu important par Bowles, Majer et Robb [57] dans la photolyse de la dichlorotétrafluoroacétone par la radiation 3130 Å. Par contre, à 2537 Å ils proposent un tel mécanisme, suivi de la recombinaison $\dot{C}F_2Cl + \dot{C}l \longrightarrow CF_2Cl_2$, comme interprétation possible de l'accroissement du rapport :

$$\frac{\Phi\, CF_2Cl_2}{\Phi\, C_2F_4Cl_2}$$

observé pour cette longueur d'onde. Ils admettent aussi qu'à 2537 Å l'enlèvement de chlore à la molécule parente peut être facilité par un excès d'énergie porté par le radical CF_2Cl. La formation de CF_2Cl_2 dépend de la température et en dépit de la complexité possible de la réaction, la représentation du rapport :

$$\frac{\text{Vitesse formation } CF_2Cl_2}{(\text{Vitesse formation } CF_4Cl_2)^{1/2}\,[CF_2ClCOCF_2Cl]}$$

en fonction de $\frac{1}{T}$, donne une valeur d'énergie d'activation apparente de 3 kcalories mole $^{-1}$, pour la réaction d'enlèvement de chlore à la molécule parente.

Dans le cas de la photolyse de la tétrachlorodifluoroacétone, étudiée en phase gazeuse à basse température, la possibilité d'une coupure primaire du type C est envisagée. L'énergie d'activation apparente attribuée à la réaction d'enlèvement de chlore à la tétra - chlorodifluoroacétone par les radicaux $CFCl_2$ serait égale à 5 kcalories mole $^{-1}$.

La comparaison de ces résultats avec ceux obtenus dans ce travail montre une croissance de l'énergie d'activation apparente pour les réactions d'enlèvement de chlore à une cétone contenant 2, 4 et 6 atomes de chlore.

$$\dot{C}F_2Cl + CF_2ClCOCF_2Cl \longrightarrow CF_2Cl_2 + \dot{C}F_2COCF_2Cl \quad ; \; Ea = 3 \text{ kcalories mole}^{-1}$$

$$\dot{C}FCl_2 + CFCl_2COCFCl_2 \longrightarrow CFCl_2 + \dot{C}FClCOCFCl_2 \quad ; \; Ea = 5 \text{ kcalories mole}^{-1}$$

$$\dot{C}Cl_3 + CCl_3COCCl_3 \longrightarrow CCl_4 + \dot{C}Cl_2COCCl_3 \quad ; \; Ea = 7 \text{ kcalories mole}^{-1}.$$

Haszeldine et Nyman [56] ont mis en évidence la formation de radicaux CCl_3CO, dus au mécanisme A, par la présence de CCl_3COCl. Dans le présent travail ce produit n'a pas été identifié mais la caractérisation d'une dicétone qui pourrait être $(CCl_3CO)_2$ rend compte de la présence de ces radicaux.

La présence de C_2Cl_4 peut s'expliquer par la dimérisation de CCl_2, ce radical provenant d'une décomposition thermique ou photochimique du radical CCl_3COCCl_2. On peut aussi admettre la réaction de dismutation :

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_4 + Cl_2 \qquad (12)$$

Une réaction analogue de dismutation des radicaux CF_2Cl a été signalée par Bowles et ses collaborateurs [57] au cours de leur étude de décomposition photochimique de la dichloroté - trafluoroacétone.

Nous avons noté précédemment l'accroissement du rendement quantique de la formation de CO avec la température et sa dépendance de la concentration d'hexachloroacé - tone à 325°C, puis à 350°C.

La dépendance de CO avec la température au-delà de 275°C peut être attribuée à la décomposition thermique du radical CCl_3CO.

Pour expliquer l'augmentation de CO avec la concentration, il faut en outre faire intervenir la décomposition du radical CCl_3COCCl_2 ou celle de la molécule $CCl_3COC_2Cl_5$ qui pourrait avoir lieu sur les parois de la cuve. Dans ce cas, il faut admettre que la plupart des radicaux CCl_3COCCl_2 proviennent de la réaction d'enlèvement de Cl à la cétone parente par les radicaux $\dot{C}Cl_3$ plutôt que de la coupure directe (C).

Les radicaux CCl_3CO et CCl_3COCCl_2 permettent de rendre compte de molé - cules, décelées par la présence de fragments caractéristiques dans les spectres de masse ,

par des réactions telles que :

$$CCl_3\dot{C}OCCl_2 + \dot{C}OCCl_3 \longrightarrow CCl_3COCCl_2COCCl_3 \qquad (13)$$

La coupure photochimique d'un atome de chlore de cette molécule forme un radical qui, par addition d'un autre radical CCl_3CO, peut former une tricétone.

$$CCl_3COCCl_2C\dot{O}CCl_2 + \dot{C}OCCl_3 \longrightarrow CCl_3COCCl_2COCCl_2COCCl_3 \qquad (14)$$

Les molécules complexes ainsi formées, mises en évidence après photolyse en phase vapeur à 206°C, s'observent encore après photolyse à 325°C mais en beaucoup plus faible quantité, ce qui pourrait confirmer l'hypothèse d'une décomposition de ces radicaux à cette température.

e) Conclusion.

Parmi les trois actes primaires A, B et C, susceptibles d'intervenir dans la photolyse de l'hexachloroacétone à 3130 Å, les deux coupures A et C ont été mises en évidence par la présence de produits résultant des radicaux auxquels elles donnent naissance. L'intervention du mécanisme B est moins évidente ; cependant pour rendre compte de la présence de l'oxyde de carbone aux températures où l'on est conduit à supposer que les radicaux CCl_3CO et CCl_3COCCl_2 ne se décomposent pas, il faut admettre, soit ce mécanisme, soit une coupure photochimique de ces radicaux, cette dernière hypothèse étant plus vraisemblable.

Le tétrachlorure de carbone est formé par au moins deux processus, dont le plus important est une réaction d'enlèvement de chlore à la molécule parente par les radicaux CCl_3, qui dépend de la température. Pour cette réaction, la valeur d'énergie d'activation apparente de 7 kcalories mole $^{-1}$, peut se trouver abaissée par un autre processus possible de formation de CCl_4. L'imprécision des résultats qui peut être attribuée à l'intervention d'un processus hétérogène de formation de CCl_4 (effet de paroi) ne permet pas, comme nous l'avons vu, de mettre en évidence un changement de pente dans la représentation d'Arrhenius (fig. 13).

Des réactions entre les radicaux CCl_3, C_2Cl_5, CCl_3CO et CCl_3COCCl_2 (réactions 13 et 14) viennent compliquer le mécanisme et rendent plus délicate l'interprétation des résultats par suite de la formation de produits particulièrement condensables. En dépit de la complexité de l'ensemble des réactions, on peut évaluer la constante de vitesse et le facteur préexponentiel de la réaction d'enlèvement des atomes de chlore à la molécule parente par les radicaux trichlorométhyles.

A 400°K, la valeur expérimentale de $\frac{k_2}{k_1^{1/2}}$ est 3,8 cm$^{3/2}$ mole $^{-1/2}$sec$^{-1/2}$.

En prenant pour la constante k_1 de recombinaison des radicaux CCl_3, la valeur calculée par la méthode de Gorin [16] ($\log k_1 = 13,7$) :

$k_2 = 3.10^6$ cm^3 mole $^{-1}$ sec $^{-1}$ à 400°K

$A_2 = 2,06.10^{10}$ cm^3 mole $^{-1}$ sec $^{-1}$ à 400°K

A partir d'une valeur $\log k_1 = 11,8$ à 400°K, donnée par l'expérience [16] :

$k_2 = 8,4.10^7$ cm^3 mole $^{-1}$ sec $^{-1}$

$A_2 = 5,8.10^{11}$ cm^3 mole $^{-1}$ sec $^{-1}$.

Pour la réaction analogue d'enlèvement d'hydrogène à l'acétone, Wittle et Steacie [37] déduisent de l'expérience le facteur préexponentiel $A = 4,6.10^{11}$ cm^3 mole^{-1} sec^{-1} à 400°K, et pour la réaction $CCl_3 + Cl_2$ [16], $\log A_{cal} = 12,1$ et $\log A_{obs} = 11,7$.

D'après ces résultats obtenus à partir d'une énergie d'activation de 7 kcalories-mole^{-1}, les valeurs trouvées pour A_2 sont d'un ordre de grandeur acceptable. Par conséquent, il parait peu probable que les réactions de formation de CCl_4 qui viennent d'être invoquées puissent jouer un rôle important, si toutefois d'autres facteurs ne contribuent pas à élever l'énergie d'activation réelle. Ce point sera examiné dans la discussion d'ensemble.

4°) PHOTOLYSE DE CCl_3Br.

Nous avons étudié la photolyse du bromotrichlorométhane de 172 à 294,5°C, le rayonnement utilisé étant obtenu en filtrant l'émission d'un brûleur à vapeur de mercure de façon à éliminer les radiations de longueurs d'onde 3130 Å et inférieures.

La concentration en CCl_3Br était de $145,2.10^{-7}$ mole cm^{-3} pour la plupart de ces expériences et la durée des irradiations d'environ 30 minutes.

Les produits de photolyse sont essentiellement Br_2, C_2Cl_6, CCl_4, CCl_2Br_2 ainsi que des traces de C_2Cl_4. Pour expliquer la formation de ces produits on peut envisager en particulier les réactions suivantes :

$$CCl_3Br + h\nu \longrightarrow \dot{C}Cl_3 + \dot{B}r \quad (1)$$

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_6 \quad (2)$$

$$\dot{B}r + \dot{B}r + M \longrightarrow Br_2 + M \quad (3)$$

$$\dot{C}Cl_3 + CCl_3Br \longrightarrow CCl_3Br + \dot{C}Cl_3 \quad (4)$$

$$\dot{C}Cl_3 + CCl_3Br \longrightarrow CCl_4 + \dot{C}Cl_2Br \quad (5)$$

$$\dot{B}r + CCl_3Br \longrightarrow Br_2 + \dot{C}Cl_3 \quad (6)$$

$$\dot{C}Cl_2Br + \dot{B}r \longrightarrow CCl_2Br_2 \quad (7)$$

$$\dot{C}Cl_2Br + CCl_3Br \longrightarrow CCl_2Br_2 + \dot{C}Cl_3 \quad (8)$$

$$\dot{C}Cl_2Br + \dot{C}Cl_2Br \longrightarrow C_2Cl_4 + Br_2 \quad (9)$$

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{B}r \longrightarrow CCl_3Br \quad (10)$$

La vitesse de disparition des molécules CCl_3Br croît rapidement avec la température comme l'indique la figure 14 et parallèlement les produits de photolyse sont formés en quantité croissance, pour une intensité de lumière incidente constante.

L'intensité absorbée est de l'ordre de 2.10^{16} quanta/sec. au début de chaque expérience. Le rendement quantique de décomposition de CCl_3Br a été calculé en négligeant la variation de l'intensité du rayonnement absorbé par CCl_3Br qu'entraîne la présence des produits de photolyse. Ce rendement quantique apparent exprimé en nombre de molécules décomposées par quanta absorbé, croît de 1,3 à 7 pour des températures variant de 172 à 294°C. Ainsi la décomposition de CCl_3Br est due, d'une part à la coupure photochimique directe, d'autre part à une ou plusieurs réactions secondaires auxquelles participe CCl_3Br et dont la vitesse croît avec la température. La décomposition thermique de CCl_3Br effectuée

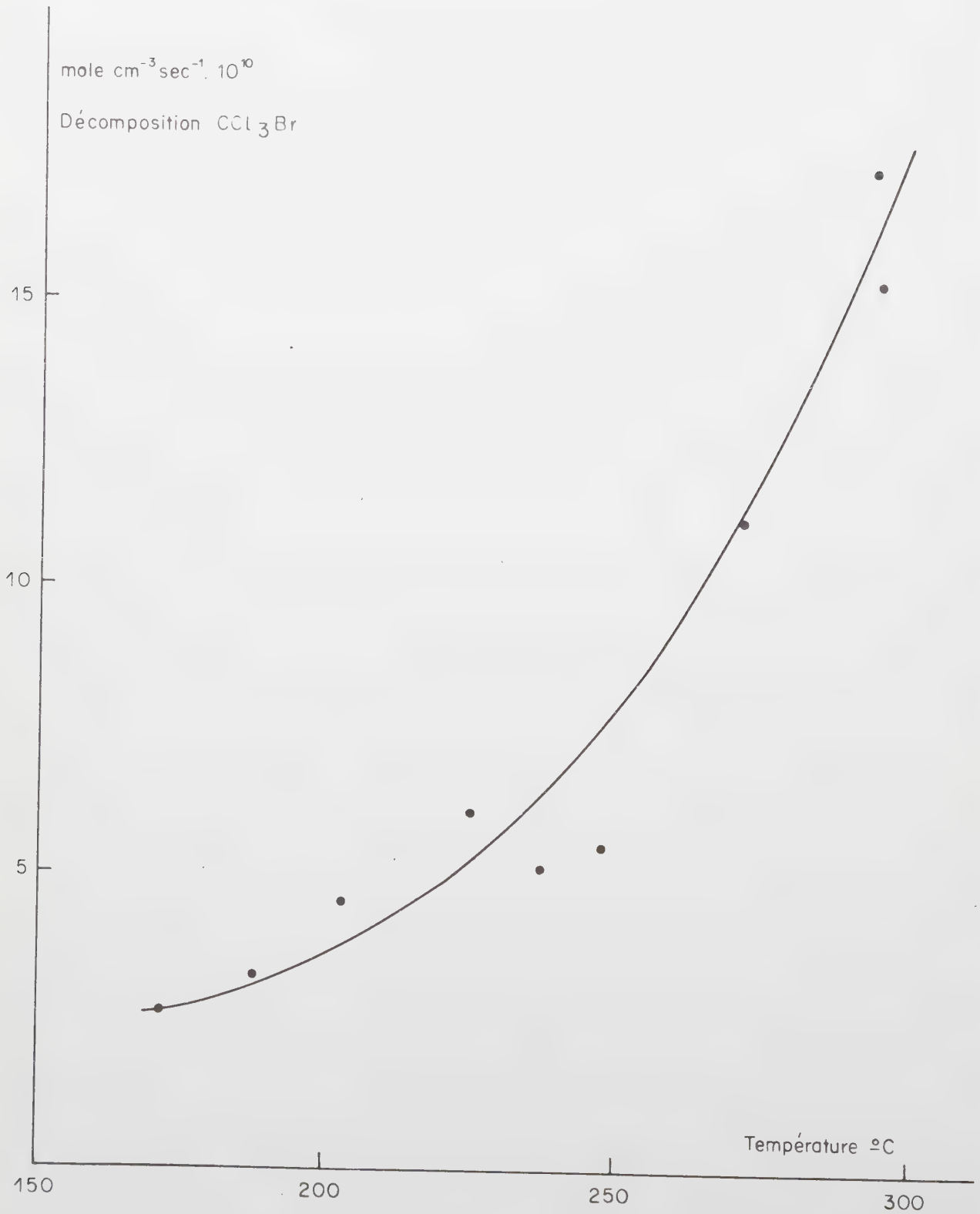

mole cm^{-3} sec^{-1}. 10^{10}
Décomposition CCl_3Br
15
10
5
Température °C
150
200
250
300

Fig. 14

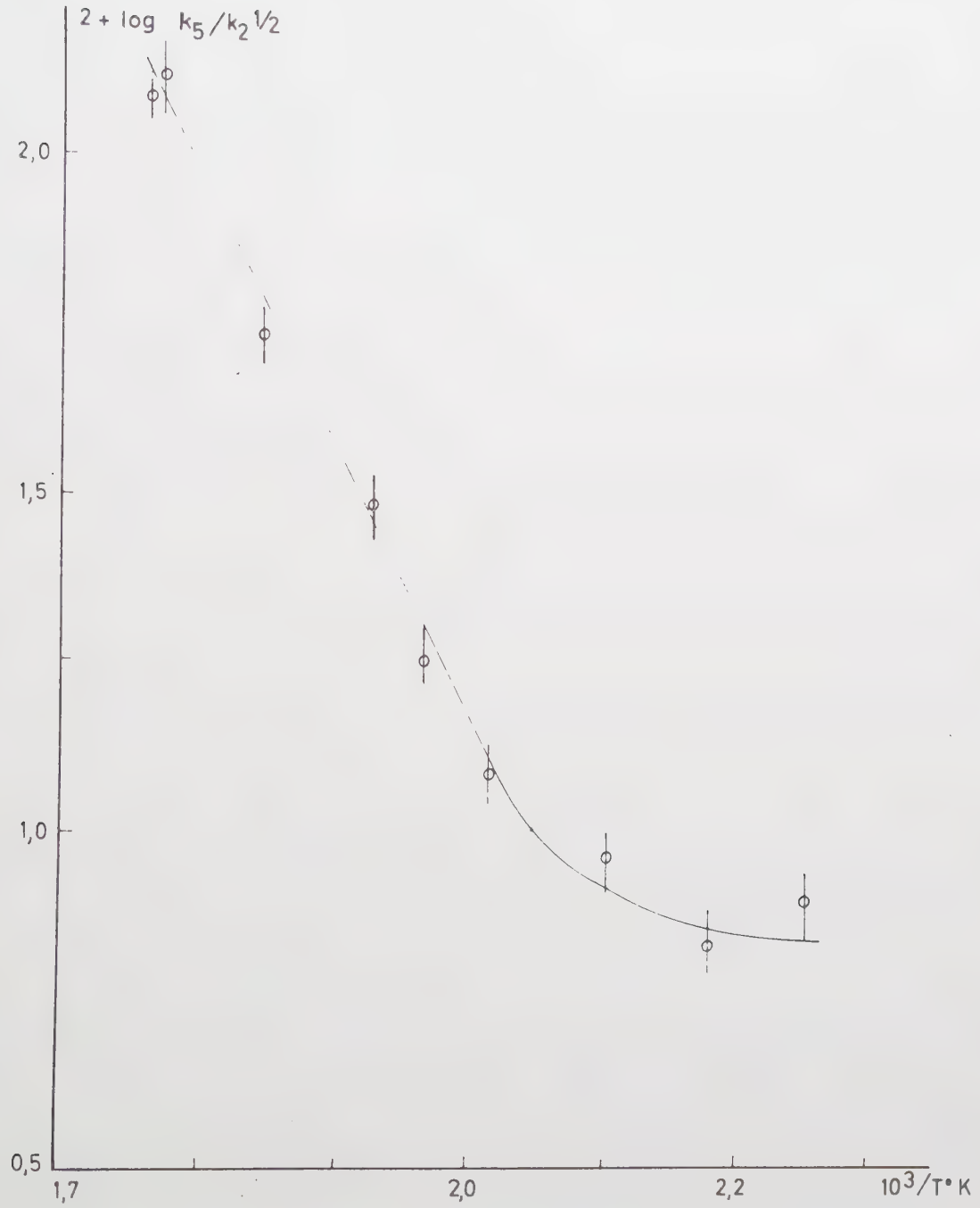


Fig-15. Variation du rapport $k_5/k_2^{1/2}$ avec la température

$$CCl_3 + CCl_3Br \xrightarrow{k5} CCl_4 + CCl_2Br$$

$$CCl_3 + CCl_3 \xrightarrow{k2} C_2Cl_6$$

dans les mêmes conditions expérimentales, sans irradiation, reste faible dans tout le domaine de température (inférieure à 10 % de la décomposition photochimique). Les réactions (5) et (8) ainsi que la réaction (6) entrainent une augmentation de décomposition de la molécule parente.

La réaction (6), étudiée par de nombreux auteurs a une énergie d'activation voisine de 10 kcalories mole $^{-1}$. Les atomes de brome participant à cette réaction peuvent provenir de (1) mais aussi de la décomposition thermique ou photochimique de Br_2. Il est à noter cependant que des additions de brome n'ont pas montré de variation notable dans la vitesse de décomposition du bromotrichlorométhane.

La réaction (5) responsable de la formation de CCl_4 est suivie des réactions (7) (8) et (9), la réaction (8) d'enlèvement d'un atome de brome à CCl_3Br par le radical CCl_2Br régénérant le radical CCl_3.

La réaction (9) de dismutation des radicaux CCl_2Br peut expliquer la présence de C_2Cl_4 et n'interviendrait en tout cas que très faiblement.

En considérant la réaction (2) de recombinaison des radicaux CCl_3 formant C_2Cl_6 et la réaction (5) d'enlèvement de Cl à CCl_3Br par les radicaux CCl_3 comme seules responsables de la formation de ces produits, on peut évaluer le rapport $k_5/k_2^{1/2}$. Les vitesses de formation de CCl_4 et C_2Cl_6 sont portées dans le tableau IV.

$$\frac{k_5}{k_2^{1/2}} = \frac{\text{Vitesse de formation de } CCl_4}{(\text{Vitesse de formation de } C_2Cl_6)^{1/2} \left[CCl_3Br\right]}$$

La courbe représentant $\log k_5/k_2^{1/2}$ en fonction de 1/T (fig. 15), indique pour la pente la plus forte observée aux températures élevées, une énergie d'activation apparente E_5, telle que :

$$E_5 - \frac{1}{2} E_2 = 18,6 \pm 1 \text{ kcalories mole}^{-1}$$

Pour les températures inférieures à 225°C, on observe une diminution de la pente. Dans ce domaine la formation de CCl_4 semble être indépendante de la température, ce qui peut être expliqué en admettant que la formation de CCl_4 peut aussi s'effectuer par un processus ne nécessitant pas d'énergie. La recombinaison $\dot{C}Cl_3 + \dot{C}l \longrightarrow CCl_4$ peut être invoquée, en admettant l'intervention du mécanisme photochimique $CCl_3Br + h\nu \rightarrow \dot{C}Cl_2Br + \dot{C}l$.

Des considérations énergétiques permettent d'envisager la possibilité de cette coupure. En effet on peut supposer que l'énergie de dissociation de liaison C-Cl de CCl_3Br n'est pas essentiellement différente de celle de la liaison C-Cl de CCl_4, voisine de 70 kcalories-mole $^{-1}$. Dans l'étude de la photolyse de CCl_3Br (par la raie 2537 Å) qu'il a effectuée, Young (69) a mis en évidence le rôle de la formation photochimique d'atomes de chlore qui se retrouvent sous forme de BrCl. Il améliore ses résultats en tenant compte de ce mode de coupure sans pouvoir établir de façon certaine son importance, qui doit rester faible par rapport au mode de coupure principal. Dans le présent travail, où les radiations utilisées sont d'énergie moindre, on peut considérer que la formation directe d'atomes de chlore doit jouer un rôle encore plus faible.

L'énergie fournie à la molécule CCl_3Br par un quantum de longueur d'onde 3.655 Å est environ 78 kcalories. On admet que l'excitation de la molécule due à cette absorption entraîne la rupture de la liaison C-Br. L'énergie de dissociation de cette liaison étant 49 kcalories mole $^{-1}$ (65) (66), les 29 kcalories en excès peuvent être distribuées entre les radicaux CCl_3 et les atomes de brome. Cette énergie serait ainsi répartie entre les

TABLEAU IV

Produits de photolyse de CCl_3Br

CCl_3Br (moles $cm^{-3}.10^7$)	Température (°C)	Temps (mn)	CCl_4 et C_2Cl_6 (moles $cm^{-3}sec^{-1}.10^{12}$)		$k_5/k_2^{1/2}$ ($cm^{3/2}moles^{-1/2}sec^{-1/2}$)
145,2	172	30	12,33	123,12	0,0764
145,2	187,5	30	12,33	151,11	0,0690
145,2	203	30	19,27	207,27	0,0921
128,5	225	30	26,25	279,88	0,1234
145,2	237	30	38,57	217,99	0,1784
145,2	248	30	64,30	213,72	0,3028
145,2	271,5	30	161,14	396,79	0,5517
121,2	293	30	362,20	494,08	1,3447
145,2	294,5	30	355,77	406,03	1,2161

fragments sous forme d'énergie cinétique : 11,7 kcalories pour les radicaux CCl_3 et 17, 3 kcalories pour les atomes de brome. Un processus faisant intervenir ces radicaux reste dépendant de la température, et ne pourrait à lui seul rendre compte de la très faible pente observée pour des valeurs élevées de 1/T.

On peut aussi attribuer à un effet de paroi, l'abaissement d'énergie d'activation apparente correspondant à ce domaine. Une légère décomposition des produits halogénés présents dans la cellule, peut avoir lieu sur la paroi et donner ainsi naissance à différents atomes ou radicaux, susceptibles de former CCl_4. Un effet analogue, observé aux mêmes températures pour la photolyse en présence d'hydrogène implique le même mécanisme que nous analyserons plus en détail dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

EFFET ISOTOPIQUE CINETIQUE CONCERNANT LES REACTIONS $CCl_3 + H_2$ et $CCl_3 + D_2$

La présence d'hydrogène dans la cellule entraîne, en plus des réactions déjà examinées et de celle que nous nous proposons d'étudier, diverses réactions que nous serons conduits à considérer.

1°) PHOTOLYSE de CCl_3COCCl_3 en PRESENCE d'HYDROGENE.

La quantité d'hexachloroacétone transformée est trois à quatre fois plus grande qu'en l'absence d'hydrogène, dans les mêmes conditions de concentration et d'intensité. Les principaux produits recueillis après photolyse sont les suivants : ClH, CCl_3H, CCl_4, C_2Cl_4 C_2Cl_6 et $CCl_3COC_2Cl_5$ déposé sur les parois. CCl_4, CCl_3H et C_2Cl_6 sont formés en très faible quantité.

Le brunissement des parois de la cellule est très accentué ; il accompagne la formation importante d'octachlorométhyléthylcétone, qui s'interprète par la réaction d'addition,

$$CCl_3C\dot{O}C\dot{C}l_2 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow CCl_3COC_2Cl_5$$

les radicaux CCl_3COCCl_2 étant formés, d'une part par la réaction primaire de dissociation (C),

$$CCl_3COCCl_3 + h\nu \longrightarrow CCl_3C\dot{O}C\dot{C}l_2 + \dot{C}l$$

et d'autre part, par enlèvement d'un atome de chlore à l'hexachloroacétone par un atome d'hydrogène,

$$CCl_3COCCl_3 + \dot{H} \longrightarrow HCl + CCl_3C\dot{O}C\dot{C}l_2$$

Des atomes d'hydrogène sont formés par la réaction d'enlèvement d'atome H à la molécule H_2, par les radicaux CCl_3,

$$\dot{C}Cl_3 + H_2 \longrightarrow CCl_3H + \dot{H}$$

mais les quantités de chloroforme recueilli sont si faibles aux températures auxquelles on observe déjà une importante formation de $CCl_3COC_2Cl_5$, qu'il n'est pas possible de considérer cette réaction comme l'unique responsable du mécanisme aboutissant à la formation de $CCl_3COC_2Cl_5$. Une source d'atome H est la réaction $\dot{C}l + H_2 \longrightarrow ClH + \dot{H}$, à laquelle il faut probablement attribuer le mécanisme considéré.

Le chloroforme est formé en quantité croissante avec la température. Pour des températures supérieures à 220°C et des concentrations de CCl_3COCCl_3 supérieures à 100.10^{-8} mole cm^{-3}, les quantités de chloroforme formé deviennent mesurables. L'étude quantitative de la réaction $\dot{C}Cl_3 + H_2 \longrightarrow CCl_3H + \dot{H}$ est impossible car elle nécessiterait entre deux expériences une élimination du dépôt, opération incompatible avec le conditionnement de la paroi qui, comme nous l'avons souligné, s'est révélé nécessaire pour obtenir la reproductibilité.

De ce fait, la photolyse de l'hexachloroacétone ne constitue pas une source de radicaux CCl_3 convenant à l'étude de l'effet isotopique concernant leurs réactions avec l'hydrogène.

2°) PHOTOLYSE DE CCl_3Br en PRESENCE D'HYDROGENE.

Après photolyse du bromotrichlorométhane en présence d'hydrogène nous observons les produits formés suivants :

C_2Cl_6, Br_2, CCl_3H, BrH, CCl_4, CCl_2Br_2, ClH.

Tous les produits sont formés en quantité croissante avec la température.

Les nombreuses réactions susceptibles d'intervenir ne permettent pas d'envisager un mécanisme simple.

Parmi ces réactions, nous pouvons considérer les suivantes :

$CCl_3Br + h\nu$	$\longrightarrow$	$\dot{C}Cl_3 + \dot{Br}$	(1)
$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3$	$\longrightarrow$	C_2Cl_6	(2)
$\dot{Br} + \dot{Br} + M$	$\longrightarrow$	$Br_2 + M$	(3)
$\dot{C}Cl_3 + CCl_3Br$	$\longrightarrow$	$CCl_3Br + \dot{C}Cl_3$	(4)
$\dot{C}Cl_3 + CCl_3Br$	$\longrightarrow$	$CCl_4 + \dot{C}Cl_2Br$	(5)
$\dot{Br} + CCl_3Br$	$\longrightarrow$	$Br_2 + \dot{C}Cl_3$	(6)
$\dot{C}Cl_3 + H_2$	$\longrightarrow$	$CCl_3H + \dot{H}$	(7)
$\dot{C}Cl_3 + Br_2$	$\longrightarrow$	$CCl_3Br + \dot{Br}$	(8)
Br_2	$\xrightarrow[\text{photochimiquement}]{\text{thermiquement}}$	$2\dot{Br}$	(9)
$\dot{Br} + H_2$	$\longrightarrow$	$BrH + \dot{H}$	(10)
$\dot{Br} + \dot{H} + M$	$\longrightarrow$	$BrH + M$	(11)
$\dot{C}Cl_3 + \dot{H}$	$\longrightarrow$	CCl_3H	(12)
$\dot{C}Cl_2Br + CCl_3Br$	$\longrightarrow$	$CCl_2Br_2 + \dot{C}Cl_3$	(13)
$\dot{C}Cl_2Br + Br_2$	$\longrightarrow$	$CCl_2Br_2 + \dot{Br}$	(14)
$\dot{C}Cl_2Br + \dot{Br}$	$\longrightarrow$	CCl_2Br_2	(15)
$\dot{C}Cl_2Br + H_2$	$\longrightarrow$	$CCl_2BrH + \dot{H}$	(16)
$\dot{Br} + CCl_3H$	$\longrightarrow$	$BrH + \dot{C}Cl_3$	(17)
$\dot{C}Cl_3 + BrH$	$\longrightarrow$	$CCl_3H + \dot{Br}$	(18)
$\dot{H} + CCl_3Br$	$\longrightarrow$	$HBr + \dot{C}Cl_3$	(19)
$\dot{H} + CCl_3Br$	$\longrightarrow$	$HCl + \dot{C}Cl_2Br$	(20)
$\dot{H} + Br_2$	$\longrightarrow$	$HBr + \dot{Br}$	(21)
$\dot{H} + HBr$	$\longrightarrow$	$H_2 + \dot{Br}$	(22)
$CCl_3Br + h\nu$	$\longrightarrow$	$\dot{C}Cl_2Br + \dot{Cl}$	(23)
$\dot{Cl} + \dot{C}Cl_3$	$\longrightarrow$	CCl_4	(24)
$\dot{Cl} + \dot{Cl} + M$	$\longrightarrow$	$Cl_2 + M$	(25)
$\dot{C}Cl_3 + Cl_2$	$\longrightarrow$	$CCl_4 + \dot{Cl}$	(26)

Nous attribuons aux réactions (2) et (5) la formation de C_2Cl_6 et de CCl_4, comme dans le cas de la photolyse de CCl_3Br sans hydrogène. En supposant que la réaction (7) soit seule responsable de la formation de CCl_3H, on doit vérifier la relation :

$$\frac{k_7}{k_2^{1/2}} = \frac{\text{Vitesse de formation de } CCl_3H}{(\text{Vitesse de formation de } C_2Cl_6)^{1/2}\ [H_2]}$$

On observe en effet un rapport approximativement constant à une température donnée pour des concentrations variées de CCl_3Br et H_2 ainsi que pour des intensités de lumière différentes. En fait ce résultat n'a été obtenu qu'après élimination des effets de parois, qui dès les premières expériences se sont révélés importants. Une remarque analogue peut être faite à propos du rapport $k_5/k_2^{1/2}$.

Une bonne correspondance observée entre le nombre de molécules de CCl_3Br disparues, d'une part, et le nombre de molécules de CCl_3Br mises en jeu par la formation de CCl_4, C_2Cl_6 et CCl_3H, d'autre part,

vitesse de disparition de $CCl_3Br \simeq 2$ (vitesse de formation de CCl_4 + vitesse de formation de C_2Cl_6) + vitesse de formation de CCl_3H,

exclut la possibilité d'une disparition importante de CCl_3Br n'aboutissant pas à la formation des trois produits considérés.

a) Premiers résultats. Effet de paroi.

1) Mise en évidence de l'effet de paroi.

Les quatre premières séries d'expériences ont été effectuées dans des cellules en quartz transparent évacuées vers 300°C pendant trois à quatre heures avant chaque photolyse.

Les résultats obtenus (tableau V) permettent la représentation graphique des logarithmes des rapports $k_7/k_2^{1/2}$ et $k_5/k_2^{1/2}$ en fonction de 1/T (figure 16), la courbe I correspond à une cellule neuve (1), la courbe II à une cellule (2) dans laquelle il avait été procédé à la décomposition thermique de C_2Cl_6, la courbe III à cette même cellule (3) après traitement de la surface par contact prolongé avec un mélange sulfochromique et rinçage minutieux, et la courbe IV à une cellule (4) utilisée préalablement pour l'étude de la photolyse de CCl_3Br.

Nous pouvons remarquer que pour les températures les plus basses (inférieures à 227°C) les valeurs obtenues sont dispersées. Les courbes d'Arrhénius construites pour les températures les plus élevées ne sont pas superposables. Nous avons attribué ces divergences à l'état de surface de la cellule. Nous remarquons également que les valeurs de log $k_5/k_2^{1/2}$ correspondant aux courbes II et IV sont en assez bon accord avec les valeurs obtenues dans le cas de la photolyse de CCl_3Br. Les pentes obtenues pour les courbes A et B diffèrent d'une série à l'autre, un certain parallélisme s'observant entre leurs variations respectives.

2) Nature de l'effet de paroi.

En vue de préciser la nature des réactions de surface et afin de déterminer les conditions permettant d'obtenir des résultats reproductibles, une étude de l'effet de paroi s'imposait. Des effets analogues liés à la nature des parois ont été observés en catalyse et influent sur la cinétique de certaines réactions en phase gazeuse. Ce sont généralement des

TABLEAU V

Tre (°C)	$p.H_2$ (mm Hg)	CCl_3Br (moles $cm^{-3}.10^7$)	Temps (mn)	CCl_4 (moles cm^{-3} $sec^{-1}.10^{12}$)	CCl_3H	C_2Cl_6	$k_7/k_2^{1/2}$ ($cm^{3/2}mole^{-1/2}sec^{-1/2}$)	$k_5/k_2^{1/2}$
			Cellule (1)					
200,5	27,55	78,9	63	-	18,67	34,29	1,97	-
206,5	27,44	"	60	-	20,48	79,54	1,42	-
214	24,49	"	"	-	32,19	39,4	3,57	-
218,5	18,79	"	"	-	30,84	72,24	3,30	-
236,5	19,30	"	"	-	41,7	106,9	3,59	-
244,5	26,04	"	48	-	60,7	120,3	3,90	-
250	27,01	"	30	-	88,1	129,8	4,89	-
260	27,17	"	"	-	99,5	95,8	6,4	-
			Cellule (2)					
217	30,97	110,9	30	7,14	45,18	133,26	2,15	0,0558
227	27,28	"	"	16,78	43,6	163,8	2,13	0,1182
227	24,18	"	"	31,07	26,6	139,31	1,59	-
247,5	22,2	"	"	35,7	69,6	266,2	3,28	0,1976
278	22,09	"	"	111,42	160,38	42,62	6,02	0,4867
299	17,14	"	"	198,6	139,9	296,6	7,96	1,039
			Cellule (3)					
180,5	33,41	110,9	60	36,06	40,9	62,86	2,6	0,411
186	17,75	"	"	13,74	14,12	49,64	1,92	0,195
196	30,07	"	"	32,85	26,63	112,89	1,42	0,278
200	22,55	"	"	32,5	12,93	115,39	0,915	0,273
206	22,59	"	"	17,31	28,97	78,56	2,47	0,176
211,5	22,98	"	"	22,86	36,87	125,29	2,40	0,184
232	24,84	"	30	71,43	63,80	232,29	2,88	0,422
258	27,36	"	"	147,13	123,88	280,5	4,60	0,792
289	18,41	"	"	258,46	192,5	399,79	8,91	1,166

				Cellule (4)				
237	20,38	145,2	30	27,84	63,64	228,8	3,69	0,1267
248	17,83	"	"	62,14	41,79	228,8	2,63	0,2829
248	17,36	"	"	48,75	31,02	143,31	2,54	0,2805
260	17,67	"	"	96,75	47,70	220,33	3,09	0,4490
260	17,83	"	"	101	61,90	242,03	3,8	0,4470
271,5	18,76	"	"	126,46	72,83	255.90	4,13	0,5446
283	17,75	170	"	261,39	91,92	292,35	5,14	0,8960
294	18,17	145,2	"	252,92	132,51	372,62	6,43	0,9023
302	17,98	"	"	300,05	139,70	329,08	7,70	1,1390

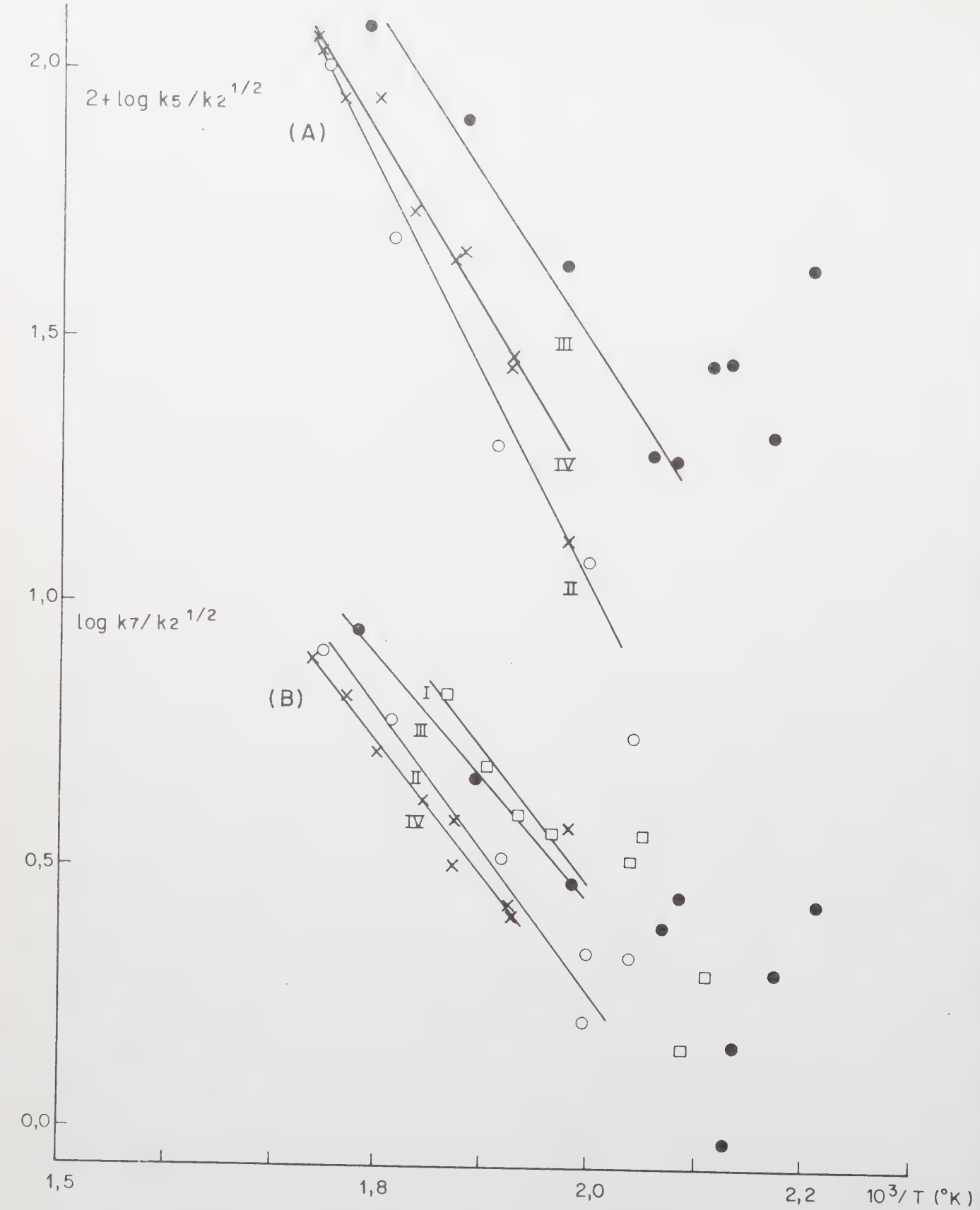


Fig. 16 - Variation des rapports $k5 / k2^{1/2}$ et $k7 / k2^{1/2}$ avec la température

$$CCl_3 + CCl_3Br \xrightarrow{k5} CCl_4 + CCl_2Br$$

$$CCl_3 + H_2 \xrightarrow{k7} CCl_3H + H$$

$$CCl_3 + CCl_3 \xrightarrow{k2} C_2Cl_6$$

processus hétérogènes additionnels qui interviennent comme inhibiteurs ou initiateurs de chaines réactionnelles. Des matériaux aussi semblables que la silice fondue, la porcelaine, le verre pyrex, peuvent influencer différemment les vitesses de réactions homogènes ainsi que le rappellent Imelik et ses collaborateurs [77].

De nombreuses anomalies observées dans les vitesses de décomposition thermique de produits halogénés ou les vitesses d'échange entre halogènes et hydrures d'halogènes en phase gazeuse ont été attribuées par les auteurs aux effets de la surface du verre.

La dispersion de nos premiers résultats (fig. 16) appelle deux remarques :

1°) Aux températures pour lesquelles les résultats sont très dispersés, une réaction de caractère hétérogène est vraisemblablement en cause et joue un rôle prédominant.

2°) Aux températures plus élevées pour lesquelles les résultats diffèrent suivant la cellule utilisée mais restent cohérents nous nous trouvons en présence d'un autre phénomène où prédomine le caractère homogène, mais où subsiste encore un certain caractère hétérogène comme le montre l'influence de l'état de surface.

Pour confirmer l'importance du rôle de la paroi nous avons effectué plusieurs expériences complémentaires. Nous avons pu montrer que l'augmentation du rapport surface/volume entraîne une diminution de la vitesse de formation de C_2Cl_6, les vitesses de formation de CCl_3H et CCl_4 n'étant pas sensiblement modifiées (tableau VI - fig. 17). Ces variations s'accompagnent d'une plus grande dispersion des résultats. L'énergie d'activation apparente des deux réactions de formation de CCl_4 et CCl_3H diminue pour un rapport surface/volume croissant et le rapport k_7/k_5 reste sensiblement constant.

Ces résultats peuvent s'expliquer par une décomposition thermique hétérogène de C_2Cl_6 sur les parois (la décomposition homogène intervenant au-delà de 300°C[80]) conduisant à une vitesse apparente de formation de C_2Cl_6 inférieure à celle de la réaction (2).

L'étude de la décomposition thermique de C_2Cl_6 entre 200 et 300°C nous a effectivement montré la formation de C_2Cl_4. Importante dans le cas de parois neuves, cette décomposition diminue lorsque la paroi vieillit et devient négligeable après un nombre suffisant d'expériences.

L'utilisation d'une cellule en pyrex a permis d'obtenir des résultats (tableau VII) pour lesquels la représentation d'Arrhénius (fig. 18) n'est linéaire qu'au-delà d'une température critique de 278°C. Il y a lieu de rapprocher cette observation de l'observation analogue faite dans le cas de cellules de quartz pour lesquelles la température critique est voisine de 227°C. Ces températures correspondent sensiblement aux températures pour lesquelles la désorption de l'eau liée physiquement à la surface du pyrex et du quartz, respectivement, est totale. Il parait légitime de relier l'effet de paroi observé à la présence d'eau liée.

La facilité avec laquelle les surfaces de verre adsorbent les molécules d'eau a été démontrée par de nombreux auteurs [81][82][83][84][85][86], en particulier par l'étude de l'absorption infrarouge de ces verres. Bien connu en catalyse, le rôle de l'eau liée aux surfaces vitreuses a été mis en relief par Walton et Johnston [79] pour la réaction d'échange entre HCl et Cl_2.

A la suite de ces considérations, nous avons procédé à des essais systématiques d'élimination de l'eau liée.

Un dégazage du quartz de plus en plus poussé, de quelques heures à plusieurs jours, au voisinage de 500°C, permet d'éliminer l'effet de paroi, provoquant un abaissement de la valeur des rapports $k_7/k_2^{1/2}$ et $k_5/k_2^{1/2}$ (tableau VIII).

TABLEAU VI

Tre (°C)	Temps (mn)	CCl_3Br (moles $cm^{-3}.10^7$)	p.H_2 (mm Hg)	CCl_3H (moles cm^{-3} sec^{-1} $.10^{12}$)	CCl_4	C_2Cl_6	$k_7/k_2^{1/2}$ ($cm^{3/2}mole^{-1/2}sec^{-1/2}$)	$k_5/k_2^{1/2}$
			Surface S_2					
227	30	110,9	24,65	123,6	95,5	168,98	6,5	0,66
229	31	"	15,77	98,6	44,7	145,8	8,8	0,33
229	30	"	15,46	52,7	53,3	104,1	5,7	0,47
237	"	"	22,79	70,0	69,6	167,4	4,04	0,48
247,5	"	"	22,40	106,9	79,1	167,4	6,3	0,55
249	"	"	16,66	75,7	62,8	112,7	7;3	0,54
249	"	"	16,31	85,1	63,2	150,5	7,2	0,46
270	"	"	15,11	120,3	125,8	205,8	9,4	0,79
285	"	"	15,38	156,7	248,7	294,0	10,12	1,30
299	"	"	14,92	166,7	187,5	280,0	11,38	1,01
299	"	"	21,24	241,6	253,0	286,1	11,4	1,34
			Surface S_3					
186	"	"	21,08	53,7	54,5	105,6	4,35	0,55
206	36	"	21,0	101,5	75,4	95,5	8,4	0,69
227	30	"	21,70	115,1	73,05	112,0	8,5	0,62
252,5	"	"	21,89	159,1	137,6	231,7	8,2	0,81
273	"	"	20,85	207,1	138,5	220,9	11,37	0,84
294	"	"	22,05	183,1	254,7	244,02	9,05	1,47
299	"	"	21,35	158,8	222,0	228,3	8,4	0,51

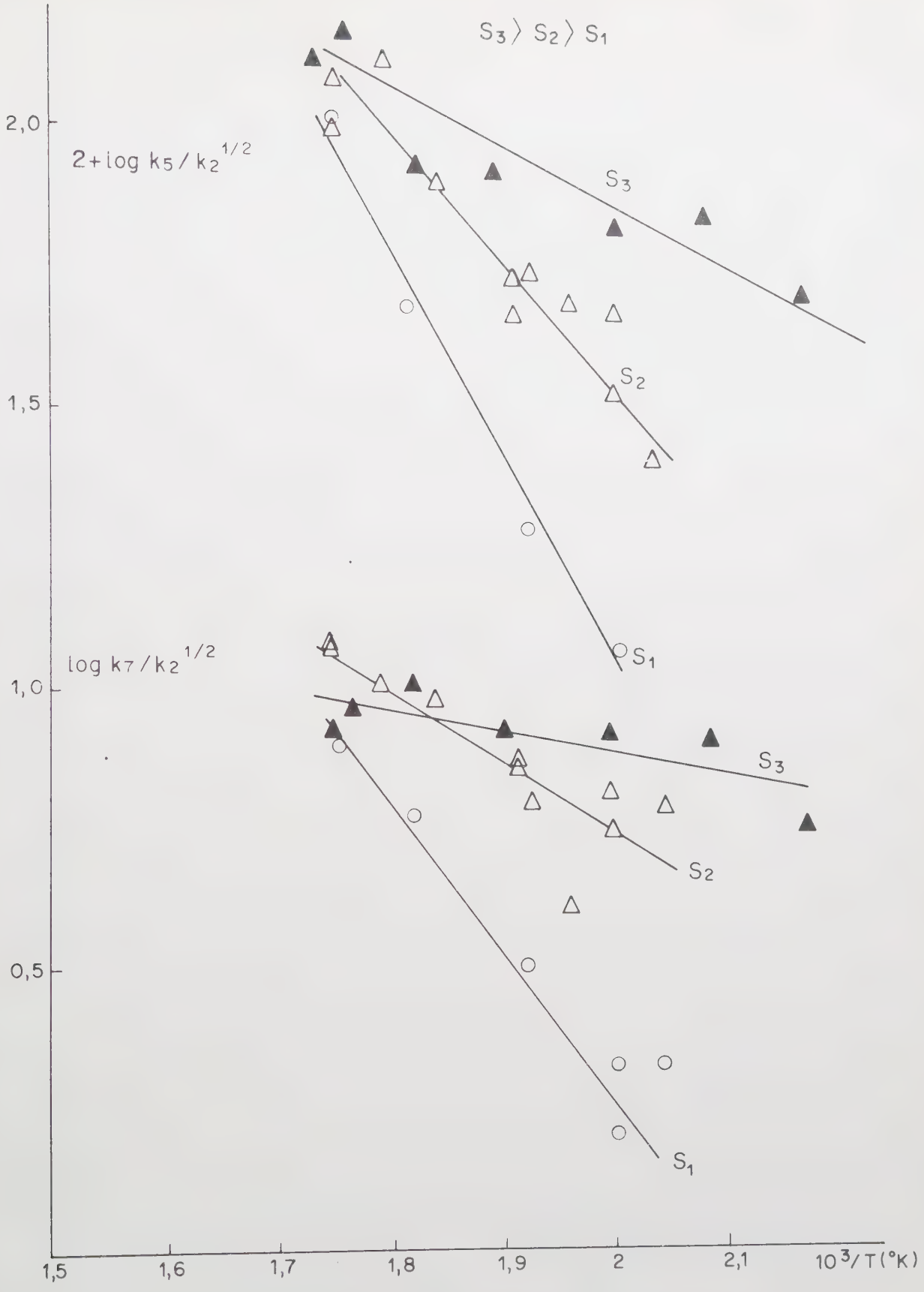


Fig. 17 – Effet de paroi sur les vitesses de réaction pour les rapports surface/volume, S_1, S_2, S_3

TABLEAU VII

Tre (°C)	p.D_2 (mm Hg)	CCl_3Br (mole $cm^{-3}.10^7$)	Temps (mn)	CCl_3D	C_2Cl_6	CCl_4	$k_7/k_2^{1/2}$	$k_5/k_2^{1/2}$
				(moles cm^{-3} $sec^{-1}.10^{12}$)			($cm^{3/2}mole^{-1/2}sec^{-1/2}$)	
201	24,8	135	20	35,5	212,96	40,17	1,66	0,20
201	22,17	"	"	31,08	269,18	48,21	1,45	0,217
222	21,24	"	"	24,86	297,5	48,2	1,16	0,207
222	22,55	"	"	24,86	299,5	45,0	1,10	0,195
242,5	22,48	"	"	32,82	454,9	123,9	1,16	0,43
242,5	21,62	"	"	33,69	425,04	117,3	1,28	0,42
263	21,55	"	21	54,13	232,41	187,5	2,80	0,91
263	21,24	"	20	65,69	449,8	230,69	2,48	0,806
263	19,84	"	"	63,47	418,6	186,4	2,67	0,67
263	17,28	195	"	47,96	561,15	498,3	1,99	1,074
271	16,59	135	"	88,8	464,6	591,6	4,23	1,402
278,5	21	"	"	44,4	343,3	171,9	1,94	0,68
278,5	20,7	"	"	50,58	498,0	263,6	1,86	0,87
278,5	17,7	195	"	50,61	642,1	417,9	1,92	0,84
289	17,67	"	"	61,28	657,9	623,7	2,30	1,24
299	20,1	135	"	70,9	535,7	490,3	2,56	1,57
299	19,5	"	"	74,6	536,4	482,2	2,80	1,54
299	18,06	195	"	70,9	631,3	771,6	2,65	1,56
304	16,7	"	"	80,8	806,4	913,1	3,0	1,70
309	16,9	"	"	94,2	731,8	118,9	3,46	2,11

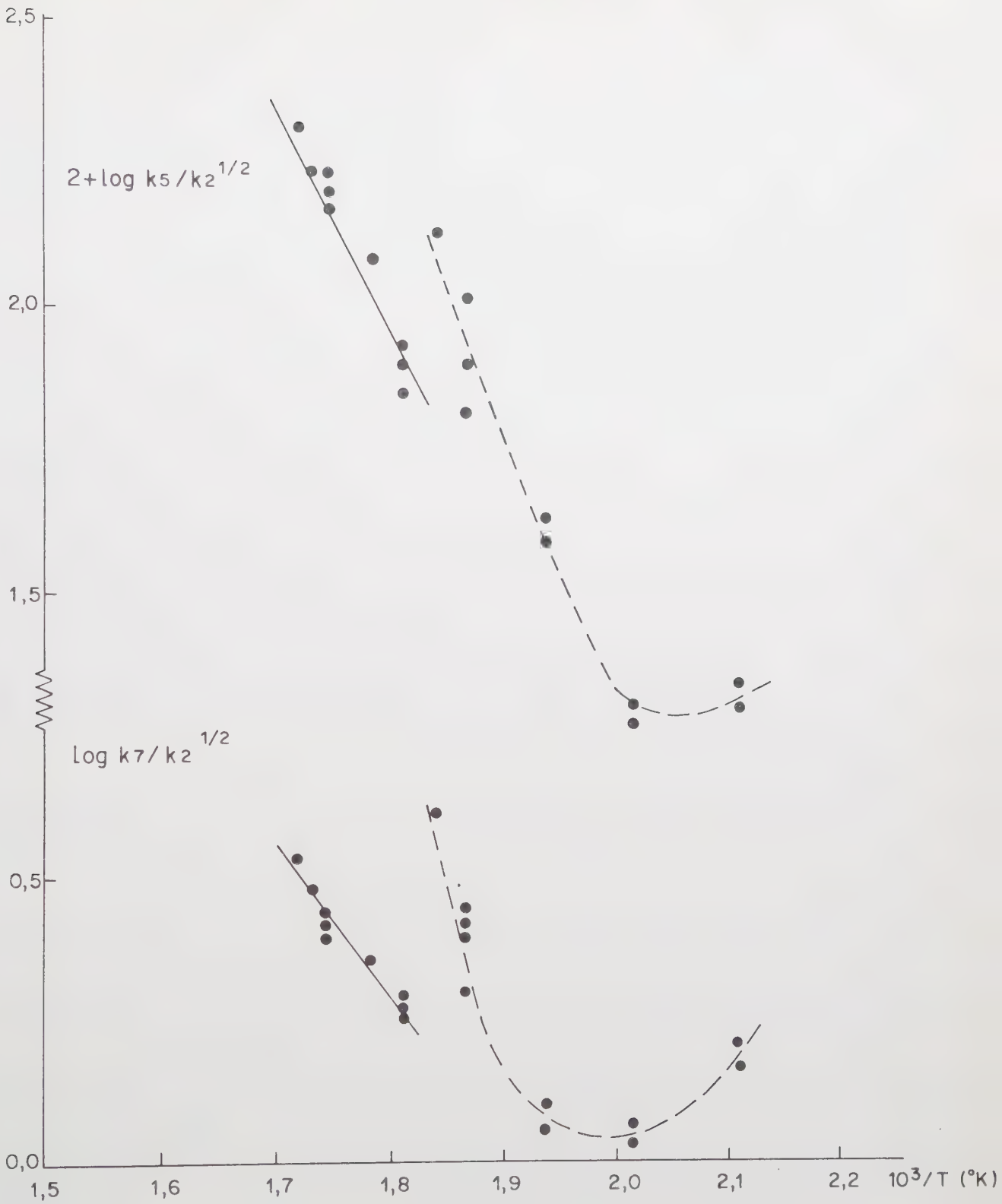


Fig. 18 – Variation des rapports $k5/k2^{1/2}$ et $k7/k2^{1/2}$ avec la température

– Cellule en verre "pyrex"

$$CCl_3 + CCl_3Br \xrightarrow{k5} CCl_4 + CCl_2Br$$

$$CCl_3 + D_2 \xrightarrow{k7} CCl_3D + D$$

$$CCl_3 + CCl_3 \xrightarrow{k2} C_2Cl_6$$

TABLEAU VIII

Traitement de la cuve	Tre (°C)	CCl_3Br (moles $cm^{-3}.10^7$)	p.H_2 (mm Hg)	CCl_3H (moles cm^{-3} $sec^{-1}.10^{12}$)	C_2Cl_6	CCl_4	$k_7/k_2^{1/2}$ ($cm^{3/2}mole^{-1/2}sec^{-1/2}$)	$k_5/k_2^{1/2}$
3 h à 300°C	218	44,6	26,5	156,7	351,8	130,2	5,35	1,55
48 h à 500°C	218	"	25,9	31,34	252,9	62,69	1,29	0,88
3 h à 300°C	202,5	"	25,5	42,9	233,6	77	1,87	1,13
3 h à 500°C	202,5	"	26,3	21,5	175,8	58,6	1,05	0,99
24 h à 500°C	202,5	"	25,7	15,2	195,9	51,4	0,72	0,82

Ainsi qu'il était à prévoir, cette modification du traitement préalable des cellules de quartz n'entraîne aucune variation des vitesses réactionnelles observées pour des températures supérieures à 230°C. L'effet dû à l'eau liée s'atténue au cours du vieillissement de la paroi.

Afin d'éliminer les réactions de surface aux basses températures, un dégazage de la cellule d'au moins 24 heures à 500°C est nécessaire (avec une cellule neuve) immédiatement avant son utilisation.

A cette température, les groupes hydroxyles chimisorbés dans la silice sont éliminés [87] et d'après l'étude de Young [88] l'adsorption d'eau liée physiquement devient difficile par exposition à la vapeur d'eau non saturée. Young suppose que la nature des sites déshydratés est modifiée au-delà de 400°C, de sorte qu'un certain nombre de ces sites ne permettent plus d'adsorption de groupes hydroxyles. Sidorov [89] identifiait deux types de groupes hydroxyles, l'un libre, l'autre avec une liaison H perturbée, ce dernier type servant de site à l'adsorption d'autres molécules d'eau.

Les difficultés rencontrées pour éliminer l'effet de paroi aux basses températures peuvent être dues à la présence d'hydrogène. L'interaction entre l'hydrogène et les surfaces de verre est bien connue [90][91][92]. A température ordinaire les atomes H sont chimisorbés par le verre jusqu'à une couche monomoléculaire très stable. La liaison avec la surface peut résulter de l'union d'un atome H avec un ion oxygène, formant un groupe hydroxyle stabilisé par perte d'un électron dans la masse [93].

On peut alors supposer que les atomes d'hydrogène formés au cours des réactions au voisinage de la paroi soient adsorbés par le verre et reforment les groupes OH chimisorbés permettant l'adsorption d'eau liée physiquement. L'adsorption d'hydrogène moléculaire parait moins probable étant données les températures considérées [94].

On peut aussi envisager une réaction de paroi naissant à la surface par suite de la présence des molécules d'eau liée et se propageant par l'intermédiaire des molécules d'hydrogène suivant un mécanisme qu'il n'est pas possible de préciser. Des liaisons hydrogène à la surface sont sans doute à l'origine de ces réactions.

3) Elimination de l'effet de paroi.

Cette étude a permis de préciser deux effets de nature différente déjà mis en évidence par les premiers résultats :

1°) L'effet observé aux basses températures est lié à l'eau adsorbée et à la présence d'hydrogène. Il se traduit par une augmentation des vitesses de formation de CCl_3H, CCl_4 et C_2Cl_6.

2°) Aux températures plus élevées, l'effet dépend de l'étendue de la surface. Il parait être dû à une décomposition de C_2Cl_6 et CCl_3Br.

Ces effets ont pu être éliminés, d'une part en réduisant la surface par polissage, d'autre part en évacuant la cellule au voisinage de 500°C comme il a été vu précédemment.

Les deux effets sont atténués par le vieillissement de la paroi. Ce vieillissement dont la nature est mal connue, est attribué par certains auteurs [95] à un dépôt carboné provenant de la décomposition thermique de vapeurs organiques, de graisses, d'huile de silicones ... etc. Des résultats reproductibles ont pu être ainsi obtenus.

TABLEAU IX

Tre (°C)	p.H_2 (mm Hg)	CCl_3Br (mole $cm^{-3}.10^7$)	Temps (mn)	CCl_3H (moles cm^{-3} $sec^{-1}.10^{12}$)	C_2Cl_6	CCl_4	$k_7/k_2^{1/2}$ ($cm^{3/2}mole^{-1/2}sec^{-1/2}$)	$k_5/k_2^{1/2}$
187,5	25,19	44,6	20	9,85	158,25	49,03	0,52	0,87
202,5	25,74	"	"	15,22	195,97	51,4	0,72	0,32
218	25,99	"	"	31,34	252,9	62,7	1,29	0,88
229	27,63	"	"	37,61	190,34	65,10	1,67	1,05
240,5	25,04	"	"	65,36	306,4	85,2	2,54	1,08
244,5	28,52	"	"	60,89	245,14	79,5	2,33	1,14
252	28,79	"	"	108,36	277,9	85,2	3,84	1,14
264	30,38	"	"	118,2	303,4	154,3	3,81	1,98
275	29,14	"	"	180,9	403,7	139,8	5,26	1,56
287	25,42	"	"	238,2	466,8	146,3	7,4	1,51
294,5	29,10	"	"	281,2	401,43	147,9	8,21	1,65
298	24,5	"	"	311,64	459,6	172	10,09	1,80
			avec filtre pyrex					
244,5	23,41	"	"	53,73	198,9	28,13	2,7	0,447
264	22,94	"	21	102,3	230,71	42,1	5,0	0,62
264	22,4	"	30	64,8	154,57	19,5	3,98	0,35
287	22,05	-	20	162,9	402,6	64,3	6,29	-
287	21,86	"	20	97,6	116,6	53,05	7,04	1,10
287	19,61	-	30	151,2	234,4	58,9	8,59	-
287	19,68	"	10	159,87	330,05	122,17	7,61	1,46
287	22,20	"	30	157,14	275,4	65,9	7,28	0,89
294	24,5	"	20	202,39	320,74	112,5	7,85	1,41
298	21,58	"	30	259,5	490,6	143,6	9,24	1,45
298	21,86	"	20	120	87,6	54,6	10	1,36

TABLEAU X

Tre (0°C)	p.D_2 (mm Hg)	CCl_3Br (moles $cm^{-3}.10^7$)	Temps (mn)	CCl_3D	C_2Cl_6	CCl_4	$k_7/k_2^{1/2}$	$k_5/k_2^{1/2}$
				(moles cm^{-3} $sec^{-1}.10^{12}$)			($cm^{3/2}mole^{-1/2}sec^{-1/2}$)	
240,5	16,82	71,36	20	9,76	316,6	101,27	0,55	0,79
248	21,04	"	"	21,75	351,96	130,21	0,93	0,97
252	16,39	"	"	18,65	427,07	176,83	0,93	1,19
260	20,34	"	"	22,20	361,7	106,10	0,97	0,78
260	21,62	"	"	22,20	294,03	122,17	1,02	0,98
264	16,04	"	"	28,19	394,7	189,7	1,50	1,33
275	15,89	"	"	34,63	491,4	234,7	1,66	1,48
287	15,69	"	"	39,96	401,9	316,8	2,16	2,21
294	19,96	"	"	55,5	480,9	265,2	2,16	1,69
298	15,31	"	"	61,72	520,38	356,89	3	2,19
			avec filtre pyrex					
244,5	22,01	"	"	12,13	178,2	28,13	0,7	0,295
302	23,02	"	"	82,59	341,26	184,87	3,3	1,40

b) Réactions radicalaires en phase homogène.

1) Résultats expérimentaux et discussion du mécanisme.

Les conditions d'observation de réactions en phase homogène ayant été ainsi précisées, nous les avons réalisées pour toutes les expériences ultérieures. Nous avons effectué deux séries de déterminations, la première avec le rayonnement non filtré, la deuxième avec interposition d'un filtre en pyrex sur le trajet du faisceau incident. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX. Les vitesses de formation de CCl_3H ne diffèrent pas d'une série à l'autre.

Dans les mêmes conditions expérimentales, la photolyse de CCl_3Br en présence de deutérium a donné les résultats rapportés dans le tableau X. A 240°C, la vitesse de formation de CCl_3D est environ cinq fois plus faible que la vitesse de formation de CCl_3H. En dessous de cette température les quantités de produits formés deviennent faibles. En particulier la vitesse de formation de CCl_3D cesse d'être mesurable avec une précision suffisante, la réaction de paroi n'étant plus négligeable dans ces conditions.

Influence du temps d'irradiation.

Nous remarquons, d'après ces résultats (tableaux IX et X) et d'après la figure 14, qu'il n'y a pas une entière reproductibilité de la décomposition de CCl_3Br. Ainsi pour 4 des 5 expériences faites à 287°C, les temps d'irradiation étant de 10, 20 ou 30 minutes, les vitesses de formation de CCl_3H sont relativement comparables, mais pour la cinquième la décomposition de CCl_3Br est beaucoup moins importante et la vitesse de formation de CCl_3H est plus faible que dans les expériences précédentes.

Variation des vitesses avec l'intensité absorbée.

D'autre part on constate que la vitesse de formation de CCl_3H est sensiblement proportionnelle à $\sqrt{I_a}$, I_a étant l'intensité absorbée. Pour une intensité du faisceau incident variant de 1 à 1/3 puis de 1 à 1/4 nous observons une vitesse de formation de CCl_3H proportionnelle à $I_a^{0,51}$ et $I_a^{0,57}$, respectivement, tandis que la vitesse de formation de C_2Cl_6 est proportionnelle à $I_a^{1,25}$ dans les deux cas.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Tre °C	C_2Cl_6	CCl_3H	CCl_4	I_{a1}/I_{a2}
	moles cm^{-3} sec^{-1} . 10^{12}			
287	402,6	162,9	64,3	2,68
287	116,6	97,6	53	
298	490,6	259,5	143,6	3,95
298	87,6	120	54,6	

Une mesure indirecte de l'intensité absorbée est donnée par le nombre de radicaux CCl_3 formés au cours de la photolyse.

Seulement 70 à 80 % des radicaux CCl_3 disparaissent par recombinaison (2) ; par conséquent la concentration en radicaux CCl_3 est proportionnelle à une puissance de l'intensité absorbée légèrement supérieure à 1/2.

Lorsque tous les radicaux CCl_3 disparaissent par recombinaison :

Vitesse de formation de $C_2Cl_6 = k_2 \left[CCl_3 \right]^2 = K.I_a$, et $\left[CCl_3 \right]$ est proportionnelle à $I_a^{1/2}$.

Si les radicaux CCl_3 disparaissent par une réaction faisant intervenir un seul radical CCl_3, $\left[CCl_3 \right]$ est proportionnelle à I_a.

Dans le cas présent, un calcul simple prenant en considération les réactions (2) (5) et (7) montre que pour 75 % de radicaux CCl_3 disparaissant par (2), la concentration en radicaux CCl_3 est proportionnelle à $I^{0,55}$.

Ces résultats permettent de conclure à la formation de CCl_3H par une réaction faisant intervenir un seul radical et à la formation de C_2Cl_6 par la recombinaison des radicaux CCl_3.

Le rapport $k_7/k_2^{1/2}$ restant indépendant de la concentration en radicaux CCl_3, ce sont ses variations qu'il convient d'observer. Une confirmation de la validité du mécanisme envisagé pour la formation de CCl_3H et C_2Cl_6 est apportée par la reproductibilité de ce rapport dans des conditions variées de concentration de CCl_3Br, de concentration de H_2 et de temps d'irradiation.

Formation de CCl_4

Des considérations analogues conduisent à examiner la variation du rapport $k_5/k_2^{1/2}$ en fonction de 1/T. La courbe (fig. 19) a été tracée à partir de résultats des tableaux IV, IX et X concernant les expériences effectuées avec un rayonnement filtré (filtre en pyrex) et de résultats du tableau VII obtenus en utilisant une cellule en pyrex.

Les valeurs expérimentales obtenues pour des photolyses de CCl_3Br, soit seul, soit en présence d'hydrogène ou de deutérium, concordent dans un assez large domaine de température. Cependant une plus grande dispersion des résultats est observée lorsque l'hydrogène est présent.

On peut alors considérer que CCl_4 se forme bien par la réaction (5) d'enlèvement d'un atome de chlore à la molécule CCl_3Br.

Lorsque le rayonnement n'est pas filtré, la vitesse de formation de CCl_3H n'est pas modifiée, tandis que la vitesse de formation de CCl_4 est considérablement augmentée (fig. 20).

Un mécanisme additionnel de formation de CCl_4 intervient. Etant données les radiations de plus courte longueur d'onde ($\ll 3.130$Å) qui traversent la cuve, on peut invoquer la coupure d'atomes de chlore suivie de la recombinaison $\dot{C}Cl_3 + \dot{C}l \longrightarrow CCl_4$.

Pour les températures voisines de 300°C, la réaction (5) prédomine et le rôle du mécanisme d'addition d'atomes Cl devient négligeable.

Dans le domaine de température où les vitesses des réactions 7 et 5 ont pu être déterminées simultanément, le rapport k_7/k_5 reste compris entre 7 et 8.

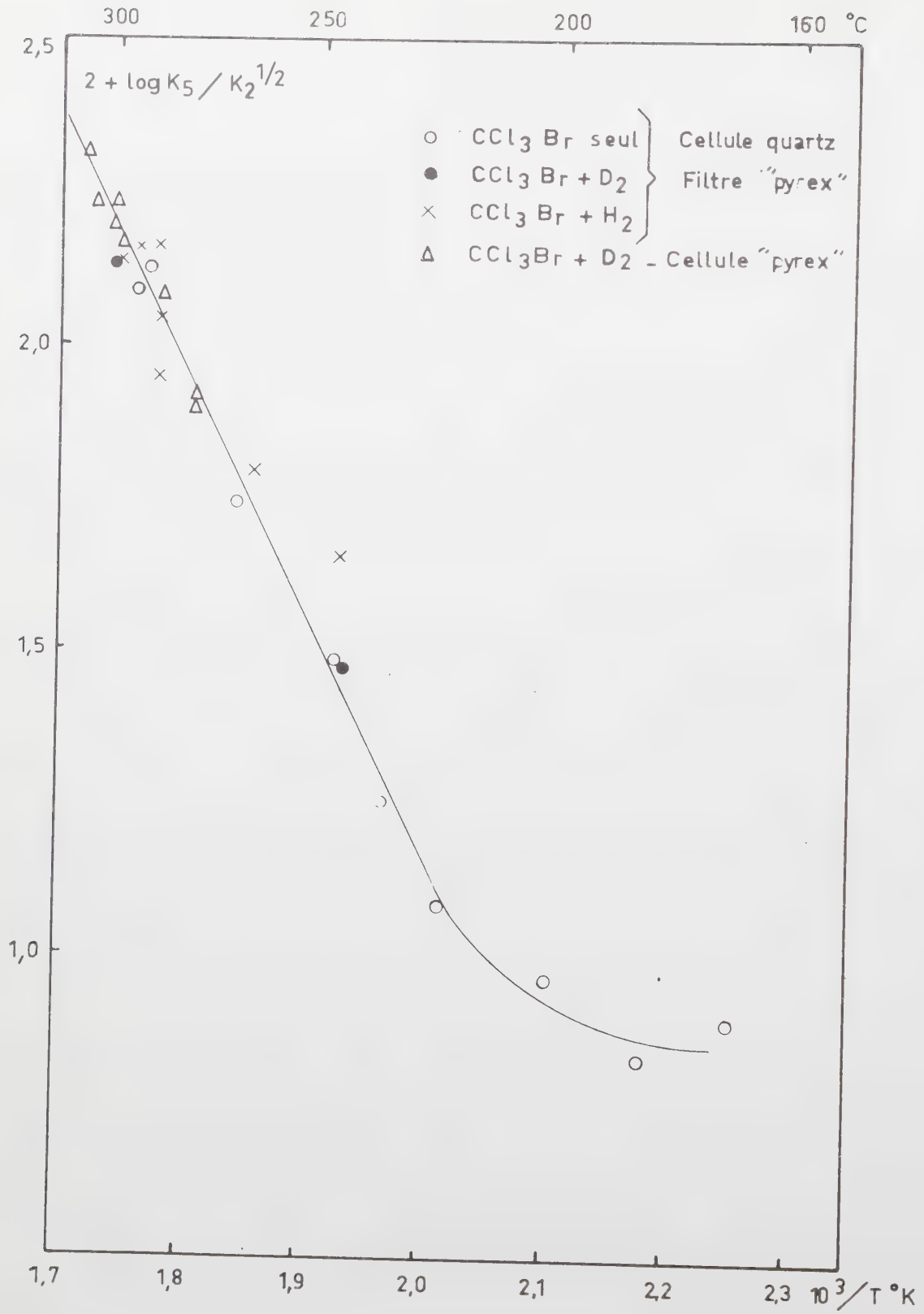


Fig-19 Variation du rapport $K_5 / K_2^{1/2}$ avec la température

$CCl_3 + CCl_3Br \xrightarrow{K_5} CCl_4 + CCl_2Br$

$CCl_3 + CCl_3 \xrightarrow{K_2} C_2Cl_6$

Rôle du brome.

D'après l'analyse précédente, les réactions (17) et (18) seraient négligeables. Ces réactions ont été étudiées par Sullivan et Davidson [66]. D'après ces auteurs,

$$\log k_{17} = -\frac{9.300}{4,575\ T} + 9,36 \ ; \ k \ (1 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1})$$

D'autre part ils attribuent à la réaction

$$\dot{Br} + CCl_3Br \longrightarrow Br_2 + \dot{C}Cl_3 \qquad (6)$$

la constante k_6, telle que

$$\log k_6 = \frac{-10.200}{4,575\ T} + 10,91 \ ; \ k \ (1 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1})$$

En anticipant sur les conclusions de ce chapitre, nous pouvons attribuer à la constante de vitesse de formation de CCl_3H par la réaction (7), une valeur voisine de $10^5 cm^3$ $mole^{-1}$ sec^{-1} à 500°K. Etant données les conditions de concentration de l'hydrogène et de concentration moyenne du chloroforme au cours des expériences, la réaction (17) peut intervenir si la concentration en atomes de brome n'est pas 100 fois plus faible que la concentration en radicaux CCl_3. Cette concentration $[Br]$ dépend en particulier des réactions de recombinaison (3), de recombinaison avec CCl_3, ainsi que des réactions (6), (10) et (15).

Nos expériences ainsi que celles d'autres auteurs nous ont permis de montrer que le rôle du brome formé reste négligeable.

a) Une comparaison des constantes de vitesse, de recombinaison des atomes de brome (96) et de celle des radicaux CCl_3 (16) permet en effet de considérer la concentration en atomes de brome comme étant beaucoup plus faible que la concentration en radicaux CCl_3.

$$k_3 = 10^{16} \ cm^6 \ mole^{-2} \ sec^{-1}$$

à 400°K $\log k_2 = 11,8$, $k_2 (cm^3 \ mole^{-1} \ sec^{-1})$.

b) La réaction (10) d'enlèvement d'hydrogène à la molécule H_2 par Br, nécessite une énergie d'activation d'environ 17,5 kcalories $mole^{-1}$. Sa constante de vitesse $k_{10} = 1,16.10^6 \ cm^3 \ mole^{-1} \ sec^{-1}$ à 499°K (97)(98). La quantité de BrH présent dans la cellule croît au cours de la photolyse et de même les atomes de brome sont formés par les réactions (9) en quantité croissante avec le temps d'irradiation. Les vitesses des réactions (17) et (18) dépendent de la concentration en CCl_3H, Br, CCl_3, BrH, et cependant des temps d'irradiation variant de 10 à 30 minutes n'ont pas montré de variation dans la vitesse de formation de CCl_3H.

c) L'introduction de brome moléculaire dans la cellule à photolyse a pour effet d'élever les rapports,

$$\frac{\text{Vitesse de formation de } CCl_3H}{(\text{Vitesse de formation de } C_2Cl_6)^{1/2} \left[H_2\right]}$$

et

$$\frac{\text{Vitesse de formation de } CCl_4}{(\text{Vitesse de formation de } C_2Cl_6)^{1/2} \left[CCl_3 \ Br\right]}$$

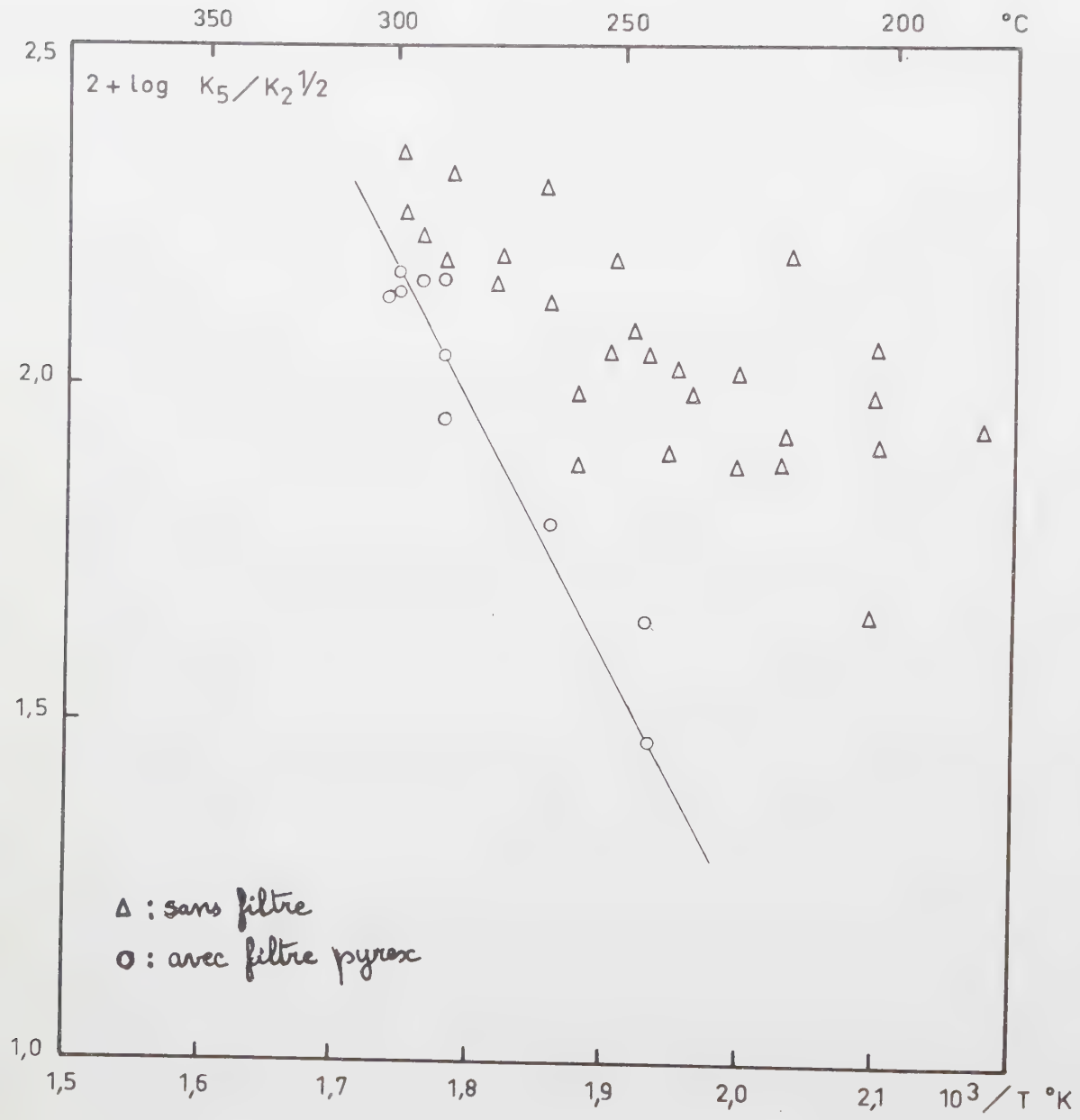


Fig : 20 : Variation du rapport $K_5 / K_2^{1/2}$ avec la température

$$CCl_3 + CCl_3Br \xrightarrow{K_5} CCl_4 + CCl_2Br$$

$$CCl_3 + CCl_3 \xrightarrow{K_2} C_2Cl_6$$

Les vitesses de formation de CCl_3H et CCl_4 augmentent tandis que la vitesse de formation de C_2Cl_6 diminue. On observe une formation accrue de C_2Cl_4.

L'addition de brome en quantité croissante, pour une série d'expériences à 287°C, en présence d'hydrogène et de CCl_3Br, ainsi que pour une série d'expériences à cette même température mais en présence seulement de CCl_3Br, permet de constater que pour des teneurs en brome comparables à celles résultant de la photolyse, l'effet reste peu important (fig. 21 et tableau XII).

Cette constatation et l'accroissement simultané des vitesses de formation de CCl_4 et CCl_3H, conduisent à admettre la possibilité d'un effet du brome sur la vitesse de formation de C_2Cl_6.

La photolyse de C_2Cl_6 en présence de brome a montré une décomposition de C_2Cl_6 croissante avec la concentration en brome. Parmi les produits formés, CCl_3Br et C_2Cl_4 ont été caractérisés.

La présence de CCl_3Br ne peut être due qu'à la formation de radicaux CCl_3 provenant de la décomposition de C_2Cl_6.

On peut aussi envisager une décomposition de C_2Cl_6 par le processus suivant:

$$\dot{B}r + C_2Cl_6 \longrightarrow \dot{C}_2Cl_5 + BrCl$$

$$\dot{C}_2Cl_5 + \dot{C}_2Cl_5 \longrightarrow 2C_2Cl_4 + Cl_2$$

L'addition de brome n'a pas entraîné d'accroissement de la décomposition de CCl_3Br et la réaction (6) ne peut pas être invoquée pour expliquer l'augmentation des vitesses de formation de CCl_3H et CCl_4. La décomposition de C_2Cl_6 formant des radicaux CCl_3 paraît être le processus le plus probable.

2) Energies d'activation. Effet isotopique.

Pour toutes les raisons qui ont été exposées, il parait raisonnable de considérer que la photolyse de CCl_3Br en présence d'hydrogène met en jeu essentiellement les réactions (2), (5) et (7).

Dans ces conditions, les valeurs obtenues pour le rapport $k_7/k_2^{1/2}$ (fig. 22) permettent d'attribuer à la réaction d'enlèvement d'hydrogène à la molécule H_2 par les radicaux CCl_3, l'énergie d'activation :

$$E_7(H_2) = 14,3 \pm 0,1 \text{ kcalories mole}^{-1}.$$

De même l'énergie d'activation qui peut être attribuée à la réaction d'enlèvement de deutérium à la molécule D_2 par ces radicaux, à partir des valeurs observées pour le rapport $k_7/k_2^{1/2}$ (fig. 22), a la valeur :

$$E_7 (D_2) = 15,4 \pm 0,4 \text{ kcalories mole}^{-1}.$$

Les variations du rapport $k_5/k_2^{1/2}$ (fig. 19) confirment la valeur d'énergie d'activation $E_5 = 18,6 \pm 1$ kcalories $mole^{-1}$ attribuée à la réaction d'enlèvement d'atome Cl à CCl_3Br par les radicaux CCl_3.

Ces valeurs d'énergie d'activation sont obtenues en négligeant l'énergie d'activation de la réaction (2).

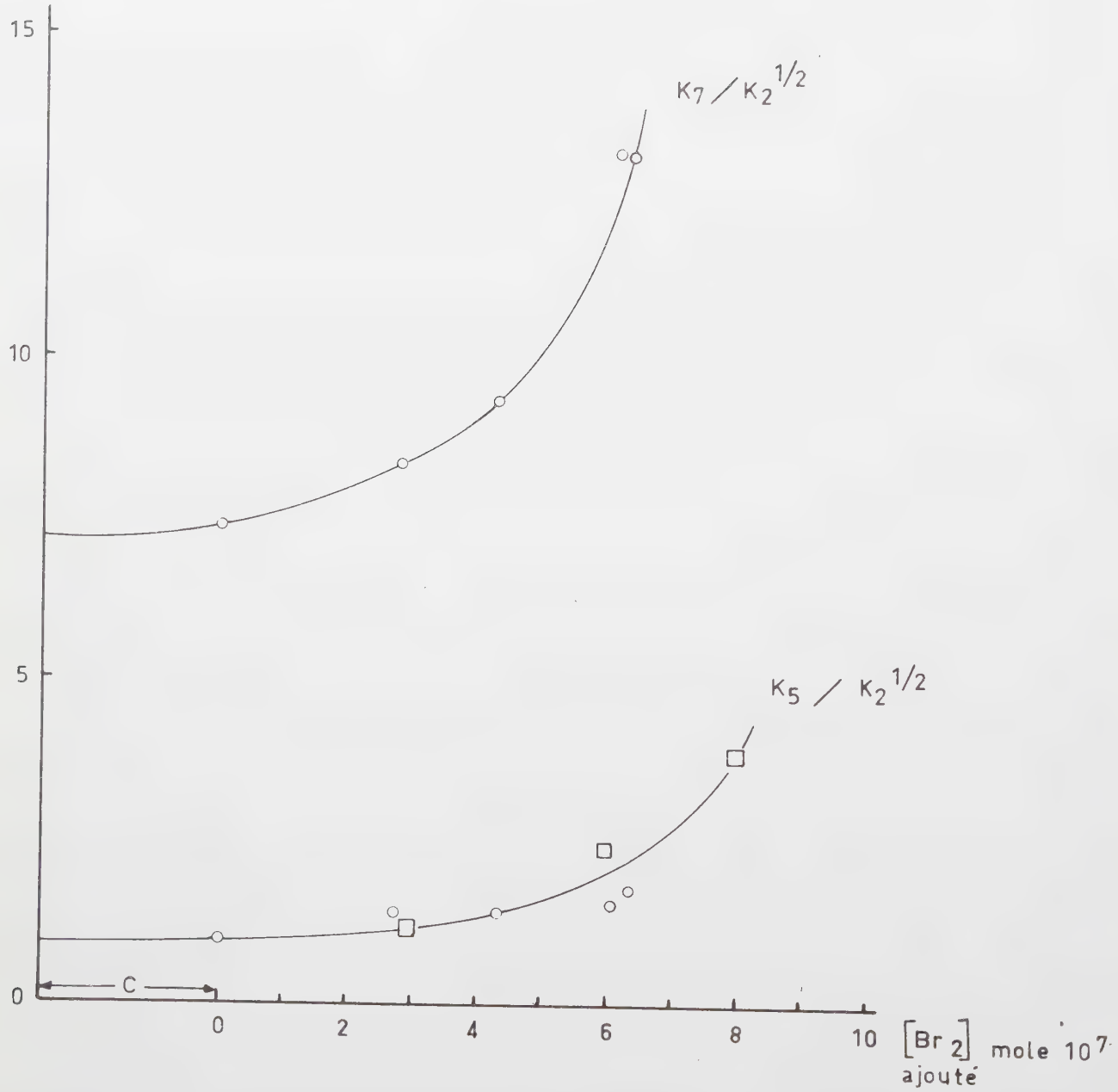


Fig 21 : Effet du brome sur les vitesses de réaction à 287 °C

C : concentration approximative en brome formé

$CCl_3 + H_2 \xrightarrow{K_7} CCl_3H + H$

$CCl_3 + CCl_3Br \xrightarrow{K_5} CCl_4 + CCl_2Br$

$CCl_3 + CCl_3 \xrightarrow{K_2} C_2Cl_6$

TABLEAU XII

Tre (°C)	Temps (mn)	CCl_3Br (moles $cm^{-3}.10^7$)	Br_2 ajouté (moles.10^7)	p. H_2 (mm Hg)	CCl_3H (moles cm^{-3} $sec^{-1}.10^{12}$)	CCl_4	C_2Cl_6	$k_7/k_2^{1/2}$ ($cm^{3/2}moles^{-1/2}sec^{-1/2}$)	$k_5/k_2^{1/2}$
287	30	44,6	-	22,20	157,1	65,9	275,4	7,28	0,89
"	22	"	2,8	25,69	227,4	104,5	281,9	8,4	1,39
"	20	"	4,29	19,14	173,7	96,45	273,26	9,3	1,31
"	20	"	6,13	20,07	245,38	101,27	255,12	13,13	1,42
"	20	"	6,29	22,79	263,29	109,3	224,9	13,11	1,63
"	20	"	3	-	-	96,4	331,2	-	1,18
"	20	"	6	-	-	213,3	400,6	-	2,39
"	20	"	8	-	-	299,0	306,6	-	3,83

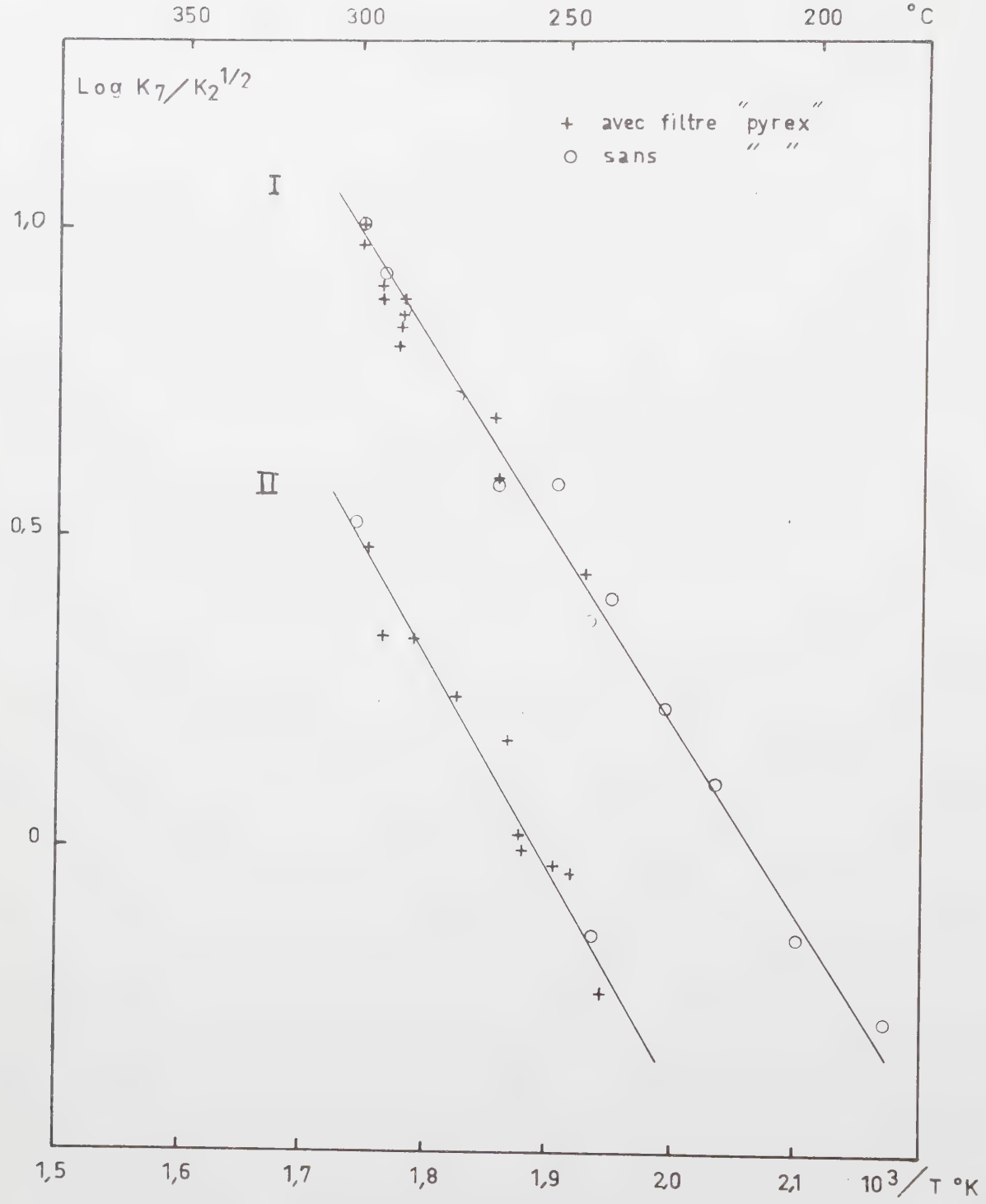


Fig - 22 Variation du rapport $K_7/K_2^{1/2}$ avec la température

I $CCl_3 + H_2 \xrightarrow{K_7} CCl_3H + H$

II $CCl_3 + D_2 \xrightarrow{K_7} CCl_3D + D$

$CCl_3 + CCl_3 \xrightarrow{K_2} C_2Cl_6$

L'effet isotopique sur la constante de vitesse k_7 est déduit à partir des résultats concernant les réactions en présence de H_2 d'une part et en présence de D_2 d'autre part; à 500°K :

$$k_H/k_D = 3,6.$$

Pour ce rapport ainsi que pour les énergies d'activation et les facteurs préexponentiels, les valeurs observées seront comparées dans le chapitre suivant aux valeurs calculées par application de la théorie de l'état de transition.

°

° °

CHAPITRE IV

CALCUL des FACTEURS CINETIQUES
DISCUSSION GENERALE

1°) METHODE de CALCUL

La méthode de calcul adoptée dans ce travail est celle de Johnston. Le paramètre p peut être déterminé, soit à partir de données cinétiques, soit par la relation adoptée par Johnston et Parr [15],

$$p = \frac{q \log (V_S / \epsilon_x)}{R_x - R_S} , \qquad (1.IV)$$

qui fait intervenir la profondeur et la distance internucléaire du minimum de potentiel de Lennard-Jones pour le gaz rare ayant le même nombre de couches électroniques que l'atome intéressé, (Ne — He pour la liaison C — H, Ne — Ar pour la liaison C — Cl). Les paramètres de Lennard-Jones, σ et ϵ [99], permettent le calcul de ϵ_x et R_x pour les "molécules" de gaz rare. V_S et R_S ont été définis dans le premier chapitre par les relations $V = V_S\, n^p$ et $R = R_S - q \log n$.

Dans la "molécule" de gaz rare correspondant aux deux atomes liés, l'ordre de liaison est approximativement nul ; en admettant une continuité entre la variation de l'énergie de la liaison étudiée avec sa longueur, et les données distance et énergie, caractérisant la "molécule" de gaz rare correspondante, le paramètre p est obtenu à partir de la relation (1.IV). Ce paramètre p dépend de la valeur adoptée pour la constante de Pauling.

Au cours de l'évolution du système suivant la coordonnée de réaction, l'énergie potentielle évaluée en prenant comme référence le système avant réaction, s'exprime par la relation :

$$V = V_1 - V_1 n_1^{p1} - V_2 n_2^{p2} \qquad (2.IV)$$

les indices 1 et 2 se rapportant aux deux liaisons en compétition dans la formation du complexe. Avec l'hypothèse de Johnston, $n_1 + n_2 = 1$,

$$V = V_1 (1 - n^{p1}) - V_2 (1 - n)^{p2} \qquad (3.IV)$$

V_1 et V_2 sont les énergies de dissociation de liaison, compte tenu de l'énergie de zéro de la vibration d'élongation symétrique de la liaison à l'état normal.

La dérivation par rapport à n de l'expression (3.IV), définit l'ordre de liaison n^* au maximum de potentiel :

$$\frac{dV}{dn} = 0 = - p_1 V_1 n^{p_1 - 1} + p_2 V_2 (1 - n)^{p_2 - 1} \qquad (4.IV)$$

la relation (3.IV) donne le potentiel d'activation V^* correspondant à l'ordre n^* .

Il existe un certain nombre de relations empiriques entre la longueur d'une liaison et la constante de force d'élongation, telle la règle de Badger [100]. Une relation plus simple, $F = F_S \times n$, dans laquelle F_S est la constante de force de la liaison simple ($n = 1$), parait préférable pour les états excités de H_2 [13].

Terry Sharp [101] a souligné, que dans le cas du complexe activé, la règle de Badger est valable seulement pour une section normale au chemin de réaction.

Le long du chemin de réaction, la constante de force négative est donnée par :

$$F_\rho = (d^2V/dn^2)\,(dn/ds)^2 \qquad (5.IV)$$

s étant la distance parcourue sur le chemin de réaction. Pour une direction perpendiculaire au chemin de réaction, dans le plan des coordonnées $R_1 - R_2$, R_1 et R_2 étant les distances internucléaires directement concernées par la réaction, la constante de force, calculée d'après la règle de Badger modifiée en vue de tenir compte de la remarque de Terry Sharp, s'exprime par :

$$F_\sigma = \frac{F_{S1} n_1^3 + F_{S2} n_2^3}{n_1^2 + n_2^2}\ , \qquad (6.IV)$$

F_{S1} et F_{S2} étant les constantes de force délongation des liaisons simples 1 et 2.

En vue du calcul des fréquences de vibration du complexe activé, par la méthode matricielle de Wilson [102], les constantes de force suivantes doivent être utilisées

$$F_{11} = \frac{F_\sigma\, n_1^2 + F_\rho\, n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \qquad (7.IV)$$

$$F_{22} = \frac{F_\sigma\, n_2^2 + F_\rho\, n_1^2}{n_1^2 + n_2^2} \qquad (8.IV)$$

$$F_{12} = \frac{(-F_\rho + F_\sigma)\, n_1 n_2}{n_1^2 + n_2^2} \qquad (9.IV)$$

La constante de force de flexion pour deux liaisons d'un atome central est donnée par la relation :

$$F_\alpha = F_{\phi S} n_1 n_2, \qquad (10.IV)$$

dans laquelle $F_{\phi S}$ est la constante de force de flexion du même groupe d'atomes ou d'un groupe semblable, avec des liaisons simples.
Dans le cas où l'atome central est un atome H,

$$F_{\phi S} = 0{,}55.10^{-11} \text{ ergs rad}^{-2}.$$

La valeur $F_{\phi S} = 0{,}60.10^{-11}$ ergs rad^{-2} est adoptée pour le cas du transfert d'un atome de chlore (réaction (5) du chapitre III).

Le complexe activé peut être assimilé à une molécule linéaire triatomique du

type,

$$X \overset{1}{\text{---}} Y \overset{2}{\text{---}} Z$$

Dans ces conditions, les fréquences de vibration ν sont obtenues à partir des expressions générales suivantes :

$$\lambda_1 + \lambda_3 = (\mu_x + \mu_y) F_{11} + (\mu_y + \mu_z) F_{22} - 2\mu_y F_{12} \qquad (11.IV)$$

$$\lambda_1 \cdot \lambda_3 = (F_{11} \cdot F_{22} - F_{12}^2)(\mu_x \mu_z + \mu_y \mu_z) \qquad (12.IV)$$

$$\lambda_2 = \frac{F_{\alpha}}{R_{xy} \cdot R_{yz}} \left| \frac{R_{xy}\,\mu_z}{R_{yz}} + \frac{R_{yz}\mu_x}{R_{xy}} + \frac{(R_{xy} + R_{yz})^2 \mu_y}{R_{xy} \cdot R_{xz}} \right. \qquad (13.IV)$$

Dans ces expressions,

$$\lambda = 4\pi^2 \nu^2$$

$\mu_x, \ldots$ = inverses des masses des atomes X, ...

$R_{xy}, \ldots$ = distances internucléaires pour les atomes X et Y, ...

a) Calcul de l'énergie d'activation.

Le potentiel d'activation V^*, obtenu à partir de l'équation (3.IV) doit être corrigé pour obtenir l'énergie d'activation observable expérimentalement.

La variation d'une constante de vitesse en fonction de la température peut être représentée par l'équation :

$$k = B.\exp(-V^*/RT), \qquad (14.IV)$$

dans laquelle l'énergie potentielle V^* est supposée être indépendante de la température.

L'énergie d'activation, observable à partir de la représentation d'Arrhénius, est reliée à V^* par la relation :

$$E_a = V^* + RT \frac{d\,Ln\,B}{d\,Ln\,T} \qquad (15.IV)$$

$$\frac{d\,Ln\,B}{d\,Ln\,T} = \frac{3}{2} + \sum_{\pm}^{4} \frac{d\,Ln\,\Gamma}{d\,Ln\,T} - \frac{d\,Ln\,\Gamma_A}{d\,Ln\,T} \qquad (16.IV)$$

$$\frac{d\,Ln\,B}{d\,Ln\,T} = -\frac{1}{2} - \frac{u_A}{2} \coth \frac{u_A}{2} + \sum_{\pm}^{3} \frac{u}{2} \coth \frac{u}{2} + \frac{d\,Ln\,\Gamma^*}{d\,Ln\,T} \qquad (17.IV)$$

Dans ces expressions $u = h\nu/kT$; les corrections quantiques Γ affectées de l'indice A se rapportent aux molécules réagissantes, l'indice * caractérisant le facteur tunnel.

b) Calcul du facteur préexponentiel.

Le facteur préexponentiel de l'équation d'Arrhénius est donné par la relation,

$$A = B \exp\left(\frac{d \ln B}{d \ln T}\right) \qquad (18.IV)$$

En utilisant pour les fonctions de partition la relation (12.I) établie par Herschbach, Johnston et Rapp [27], la constante de vitesse peut s'écrire dans le cas du modèle linaire à trois atomes adopté pour le complexe :

$$k = B_\sigma \ (2\pi\ kT)^{3/2} \left(\frac{F_A^{1/2}}{F^{\ddagger\,1/2}}\right) \frac{\prod_1^3 J^\ddagger \nu \prod_1^4 \Gamma^\ddagger \nu^*}{J_B \Gamma_A \prod_1^2 J_A} e^{-V/RT} \qquad (19.IV)$$

B_σ est le produit des nombres de symétrie de rotation ou le nombre d'atomes équivalents du réactif.

$|F^\ddagger|$ est le déterminant de la matrice des constantes de force du complexe, ν^* la fréquence de la vibration imaginaire.

Les J_i sont les facteurs de Jacobi pour la transformation des coordonnées cartésiennes en coordonnées internes pour les atomes i ; leurs expressions pour différents types de molécules ont été données par Herschbach, Johnston et Rapp [27].

Γ_i sont les corrections quantiques pour les vibrations.

c) Application à l'effet isotopique.

La relation (11.I) exprimant le rapport des constantes de vitesse de deux réactions isotopiques, appliquée aux réactions de H_2 et D_2, peut s'écrire :

$$k_H/k_D = (\ \nu^\ddagger_{3H} \ / \ \nu^\ddagger_{3D})\ (\ \Gamma^*_H \ / \ \Gamma^*_D)\ \left(\int_M / \int^\ddagger\right) \qquad (20.IV)$$

$\nu^\ddagger_3$ est la fréquence imaginaire correspondant au passage de la barrière de potentiel, Γ^* le facteur quantique exprimant l'effet tunnel, $\int_M$ et $\int^\ddagger$ les rapports des fonctions de partition pour la molécule d'hydrogène et pour le complexe activé. On a considéré qu'il n'y a pas d'effet isotopique sur le coefficient de transmission.

Le rapport $\int^\ddagger$ L'équation (8.I), modifiée pour le complexe linéaire adopté, fournit pour le l'expression

$$\int^\ddagger \quad \frac{\nu_{1D}}{\nu_{1H}} \left(\frac{\nu_{2D}}{\nu_{2H}}\right)^2 \frac{\sinh\ (u_{1H}/2)}{\sinh\ (u_{1D}/2)} \left[\frac{\sinh\ (u_{2H}/2)}{\sinh\ (u_{2D}/D)}\right]^2 . \qquad (21.IV)$$

ν_1 se rapporte aux vibrations d'élongation et

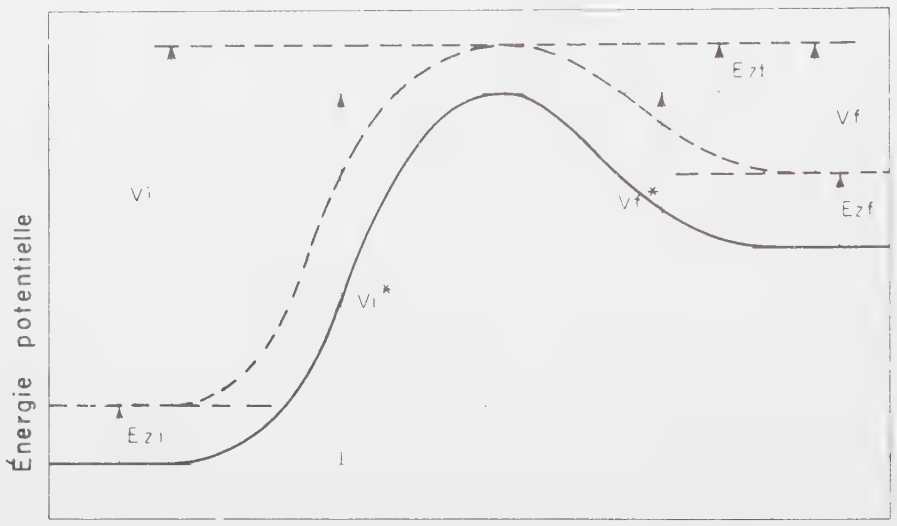
ν_2 aux vibrations de flexion doublement dégénérées.

Le rapport $\int_M$ a été calculé par Bigeleisen [46],

$$\int (D_2/H_2) = 0{,}7038 \exp.\ 889{,}93/T \qquad (22.IV)$$

L'effet tunnel est calculé par la méthode de Johnston et Rapp [25] Γ^*_H et Γ^*_D sont évalués pour un potentiel asymétrique d'Eckart défini par la courbure au sommet de la barrière de potentiel et par les deux potentiels V_i et V_f de part et d'autre du sommet.

Le schéma ci-dessous montre les énergies potentielles correspondant au réactif, au complexe activé et au produit :



——— Énergie potentielle du système

– – – – – Barrière pour laquelle l'effet tunnel intervient

Ez : énergies de zéro pour les vibrations réelles

Trois paramètres, $\alpha_i = \frac{2\pi \dot{I} V_i}{h\nu^*}$, $\alpha_f = \frac{2\pi \dot{I} V_f}{h\nu^*}$ et $u^* = \frac{h\nu^*}{kT\dot{I}}$

permettent alors d'évaluer le facteur tunnel Γ^* [26] (tableau XV).

2°) RESULTATS et DISCUSSION.

a) Réaction $CCl_3 + CCl_3Br$ et $CCl_3 + CCl_3COCCl_3$

1. Résultats.

La méthode de calcul a d'abord été appliquée à la réaction (5) de formation de CCl_4 par enlèvement d'un Cl à la molécule CCl_3Br par les radicaux CCl_3. Les conditions $u^* < \frac{4}{\pi}$ et $\alpha > 2$ étant remplies, l'expression de Bell pour le calcul de Γ^* peut être utilisée.

Le paramètre p = 1,20, ajusté par Johnston et Goldfinger [16] pour la liaison C-Cl à partir des énergies d'activation observées pour la série de réactions d'enlèvement d'atome Cl à la molécule Cl_2 par les radicaux CH_3, CH_2Cl, $CHCl_2$ et CCl_3, est adopté.

En l'absence de données concernant l'énergie de dissociation de la liaison C - Cl de CCl_3Br, nous avons utilisé la valeur d'énergie de dissociation de la liaison C-Cl de CCl_4, soit 72,6 kcalories mole $^{-1}$, compte tenu de l'énergie de zéro.

Les caractéristiques suivantes sont obtenues pour le complexe activé CCl_3 - Cl-CCl_2 Br, assimilé à un modèle de type X-Y-Z.

V^*	$F_{11} = F_{22}$	F_{12}	F_α	ν^*_i	ν_1	ν_2
kcalories	(10^5 dynes cm^{-1})		(10^{-11} erg radian^{-2})	cm^{-1}	cm^{-1}	cm^{-1}
9,39	0,586	1,199	0,15	315	181	35

Les valeurs obtenues pour E_a et A sont comparées aux valeurs expérimentales dans le ta - bleau suivant :

TABLEAU XIII

Réaction $\dot{C}Cl_3 + CCl_3Br \xrightarrow{k_5} CCl_4 + \dot{C}Cl_2Br$

$\frac{d\ Ln\ B}{d\ Ln\ T}$	E_a	log B	log A (500°K)
calcul : 1,44	10,8	12,06	12,68
expérience :	18,6		13,2

E_a : kcalories mole $^{-1}$
B et A : cm^3 mole $^{-1}$ sec $^{-1}$
A exp. : évalué pour log k_2 = 11,8 [16]

2. Discussion.

Les facteurs préexponentiels, calculés et observés, sont en assez bon accord (tableau XIII) ; cependant, l'énergie d'activation prévue par le calcul, 10,8 kcalories mole^{-1}, est beaucoup plus faible que l'énergie d'activation observée (18,6 k calories mole $^{-1}$).

L'approximation introduite dans le calcul par le choix de l'énergie de disso - ciation de la liaison C-Cl dans CCl_3Br, ne permet pas d'expliquer cette différence. Le choix du paramètre p ne semble pas pouvoir être mis en cause. En effet, un calcul de p par la relation (1.IV) nécessiterait pour la constante de Pauling q, une valeur de 0,76 pour obtenir p = 1,20. Le paramètre p $>$ 1,20 qui permettrait d'élever la valeur calculée de l'énergie

d'activation, impliquerait $q > 8,8$.

Il est bien connu que l'énergie d'activation d'une réaction dépend des interac - tions non liantes entre atomes du radical attaquant et de la molecule. En particulier, les interactions entre atomes de chlore ont été mises en cause par Johnston et Goldfinger [16] pour rendre compte des énergies d'activation anormalement élevées, observées pour les réactions d'enlèvement d'atome H par les atomes Cl à des méthanes chlorés. L'anomalie observée par ces auteurs s'accentue avec le nombre d'atomes de chlore de la molécule attaquée ; elle est maximale pour CCl_3H.

Carmichael [12] n'a pas observé d'effet analogue sur l'énergie d'activation de la réaction $CF_3 + CCl_3H$, mais nous remarquons la faible polarisabilité du fluor ($0,38.10^{-24} cm^3$).

Il semble par contre que dans le cas de la réaction $CCl_3 + CCl_3Br$, de telles interactions, liées aux fortes polarisabilités de l'atome de chlore

($2,28.10^{-24}$ cm^3)

et de l'atome de brome

($3,34.10^{-24} cm^3$),

soient en cause.

Les résultats observés au cours de notre étude des réactions des radicaux CCl_3 avec l'hexachloroacétone ont été comparés aux résultats obtenus par Bowles, Majer et Robb [57] [58] pour les réactions suivantes :

$$\dot{C}F_2Cl + CF_2ClCOCF_2Cl \longrightarrow \dot{C}F_2Cl_2 + \dot{C}F_2COCF_2Cl$$

$$\dot{C}FCl_2 + CFCl_2COCFCl_2 \longrightarrow CFCl_3 + \dot{C}FClCOCFCl_2,$$

pour lesquelles ces auteurs ont observé les énergies d'activation de 3 et 5 kcalories-mole^{-1}, respectivement.

Pour l'énergie d'activation de la réaction

$$\dot{C}Cl_3 + CCl_3COCCl_3 \longrightarrow CCl_4 + \dot{C}Cl_2COCCl_3,$$

nous avons obtenu une valeur de 7 kcalories mole^{-1}.

La croissance des énergies d'activation observées dans ces trois cas pourrait être attribuée au même effet d'interaction non liante, ceci soulignant le rôle prédominant des atomes de chlore sur celui des atomes de fluor.

b) Effet isotopique : $CCl_3 + H_2$ et $CCl_3 + D_2$

1. Résultats.

Etant donné l'incertitude portant sur l'évaluation du paramètre p, nous avons calculé les caractéristiques des complexes CCl_3-H-H, CCl_3-D-D, et l'effet isotopique correspondant, dans les quatre cas suivants :

TABLEAU XIV

Caractéristiques des complexes activés $CCl_3 \overset{R_2}{\cdots} H \overset{R_1}{\cdots} H$ et $CCl_3 \overset{R_2}{\cdots} D \overset{R_1}{\cdots} D$

Calcul	I	II	III	IV
n_1	0,335	0,352	0,306	0,275
n_2	0,665	0,648	0,694	0,725
R_1 (Å)	1,08	1,042	1,058	1,093
R_2 "	1,208	1,215	1,185	1,178
V^* (kcal.)	19,5	15,3	16,8	16,38
F_{11} (mdynes/Å)	0,157	0,345	0,145	0,128
F_{22} "	2,430	2,293	2,871	3,088
F_{12} "	1,352	1,500	1,071	1,311
F_α (10^{-11} erg/rad^2)	0,1225	0,1254	0,1167	0,1096
ν'^*/i (cm^{-1})	1.729	1.755	1.109	1.464
ν'_1 (cm^{-1})	1.774	1.764	1.967	2.009
ν'_2 (cm^{-1})	1.100	1.193	1.101	1.049
ν^*/i (cm^{-1})	1.224	1.236	781	1.013
ν_1 (cm^{-1})	1.265	1.247	1.402	1.425
ν_2 (cm^{-1})	782	844	778	742

R_S (H — H) = 0,74 Å , $R_S(CCl_3$ — H) = 1,09 Å

ν_1 = vibration d'élongation symétrique

ν_2 = vibration de flexion doublement dégénérée

Les ν' se rapportent au complexe CCl_3 — H — H

TABLEAU XV

Paramètres utilisés dans le calcul de l'effet tunnel

Réaction	Calcul	V_i	α_i	V_f	α_f	u^*	Γ^*	$\frac{d\ Ln\ \Gamma^*}{d\ Ln\ T}$
$CCl_3 + H_2$	I	19,02	24,2	8,02	10,2	5	3	- 2,20
	II	15,1	18,9	4,1	5,13	5,05	2,4	- 1,29
	III	16,6	32,8	5,6	11,06	3,19	1,62	- 0,92
	IV	15,75	23,6	4,79	7,17	4,21	2,08	- 1,54
$CCl_3 + D_2$	I	19,2	35,1	8,2	15	3,5	1,8	- 1
	II	15,13	26,9	4,13	7,34	3,55	1,78	- 0,96
	III	16,6	46,6	5,6	15,7	2,25	1,27	- 0,52
	IV	15,95	34,6	4,95	10,73	2,91	1,47	- 0,96

V_i et V_f sont exprimés en kcalories mole $^{-1}$

u^* , Γ^* et $\frac{d\ Ln\ \Gamma^*}{d\ Ln\ T}$ sont évalués pour 500°K.

Calcul	p_1	p_2	$D_e H_2$ kcalories mole^{-1}	$D_e CCl_3H$ kcalories mole^{-1}
I	1,156	1,206	109,4	96,5
II	1,086	1,195	109,4	98,9 (16)
III	1,086	1,195	109,4	96,5
IV	1,10	1,15	109,4	96,5

Les paramètres p utilisés en II et III sont obtenus à partir de données cinétiques ; ils ont été déterminés pour chaque liaison C-H et H-H d'après des résultats expérimentaux obtenus pour les complexes symétriques CH_3-H-CH_3 et H-H-H (13).

Pour les calculs I et IV, les paramètres sont obtenus à partir de la relation (1.IV), de Johnston et Parr (15), en adoptant pour la constante de Pauling q, les valeurs 0,666 (celle adoptée par Carmichael (12)) et 0,634 respectivement. Cette dernière valeur adoptée après analyse des résultats des calculs I, II, III, et des résultats expérimentaux, conduit à un accord meilleur.

L'énergie de dissociation D_e rapportée au minimum de la courbe de potentiel pour la liaison CCl_3-H de 96,5 kcalories mole^{-1} est obtenue en ajoutant à l'énergie de dissociation observée de 92,2 kcalories mole^{-1}, l'énergie de zéro correspondant à la vibration d'élongation symétrique de fréquence 3033 cm^{-1} (103).

Les caractéristiques des complexes activés et les corrections pour l'effet tunnel sont rassemblées dans les tableaux XIV et XV. Les effets isotopiques obtenus par ces calculs sont comparés aux résultats expérimentaux dans le tableau XVI et la figure 23.

TABLEAU XVI

Comparaison des valeurs observées et calculées pour le rapport k_H/k_D à 500°K et pour les énergies d'activation

	Observé	calculé I	II	III	IV
k_H/k_D (500°K)	3,6	4,4	3,5	3,2	3,85
E_a (H_2) (kcalories mole^{-1})	14,3	16,7	13,5	15,5	14,38
E_a (D_2) (kcalories mole^{-1})	15,4	18,3	14,2	16,2	15,36

Les effets isotopiques calculés dans les quatre cas envisagés encadrent les résultats expérimentaux. La plus grande différence, obtenue pour le calcul I, n'excède pas 20 % de la valeur observée de k_H/k_D.

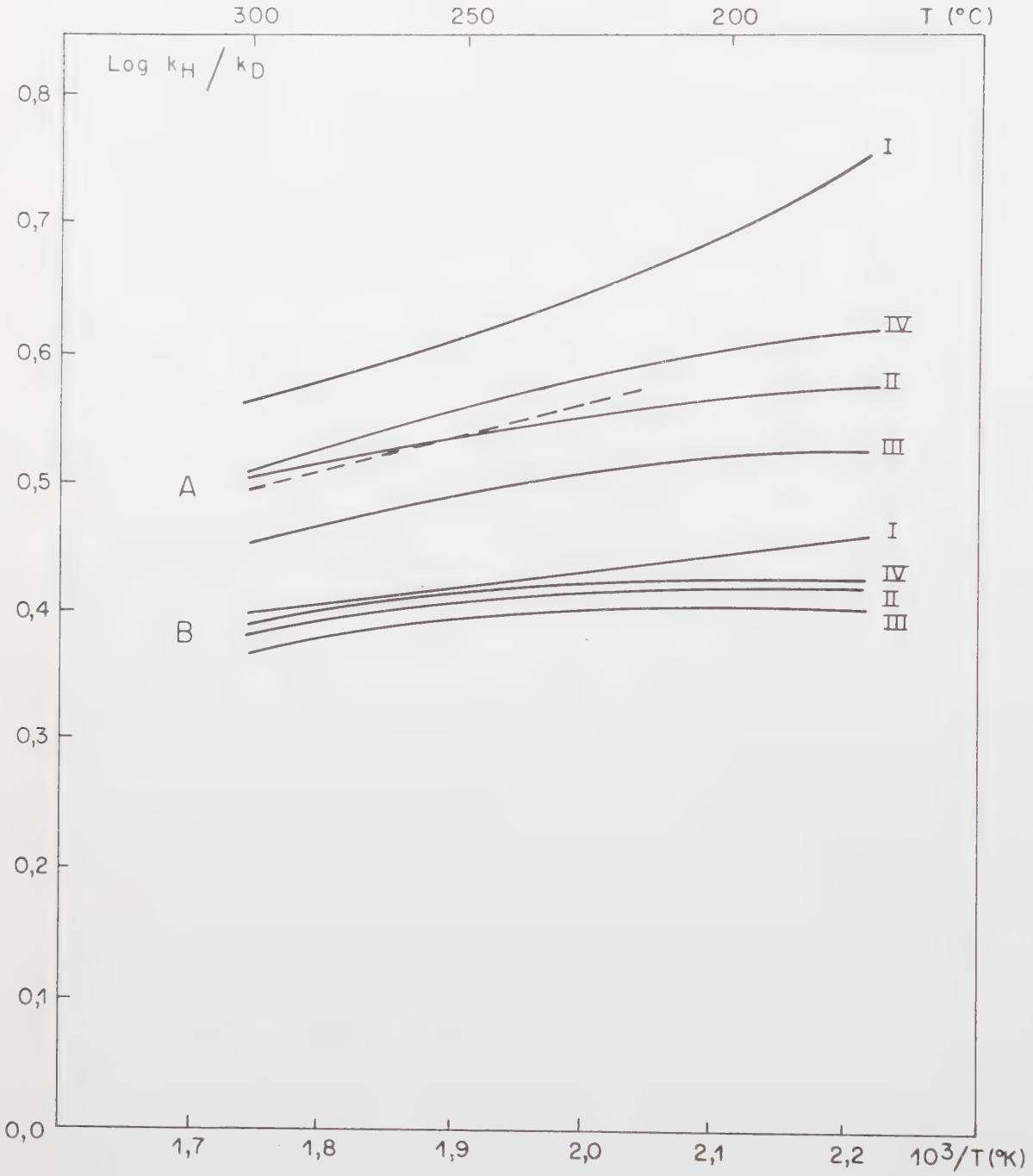


Fig: 23 - Effet isotopique cinétique concernant les réactions $CCl_3 + H_2$, $CCl_3 + D_2$.

—— Courbes calculées ; A, compte tenu de l'effet tunnel
B, compte non tenu de l'effet tunnel

---- Courbe expérimentale

D'après la théorie de Bigeleisen et dans le cas d'un complexe linéaire de type XYZ le rapport des facteurs préexponentiels peut s'écrire :

$$A_H/A_D = \left| (M/M')_{H_2} (M'/M)_{H_2 - CCl_3} \right|^{1/2} \qquad (23.IV)$$

M représente la masse moléculaire des molécules lourdes et les lettres primées correspondent aux molécules légères.

Comme nous l'avons vu, on peut écrire le rapport A_H/A_D sous cette forme dans l'hypothèse où les constantes de vitesse d'enlèvement d'hydrogène ou de deuterium à la molécule HD par le radical sont voisines [46].

Par cette formule on obtient la valeur $A_H/A_D = 1,40$. D'autre part, les résultats des calculs I, II, III et IV concernant les rapports des vitesses k_H/k_D ainsi que les énergies d'activation E_a (H_2) et E_a (D_2) conduisent aux rapports suivants de facteurs préexponentiels :

	I	II	III	IV
A_H/A_D :	1,13	1,74	1,60	1,43

Le calcul IV est en accord avec le résultat obtenu à partir de l'équation (23.IV)

Nous remarquons dans le tableau XVI, l'excellent accord entre les énergies d'activation observées et les énergies d'activation calculées en IV. L'écart entre les valeurs calculées (calcul IV) et les résultats expérimentaux concernant l'effet isotopique, n'excède pas 6 % dans le domaine de température étudié.

Les caractéristiques du complexe activé IV, permettent de calculer les facteurs préexponentiels d'après l'équation (19.IV). Les valeurs théoriques(calcul IV) et expérimentales des énergies d'activation et facteurs préexponentiels sont comparées dans le tableau suivant :

Réaction	E_a	$\log_B$	logA
$CCl_3 + H_2$	exp. : $14,3 \pm 0,1$		$12,3$
	cal.IV : $14,3_8$	$13,5_3$	$12,6_5$
$CCl_3 + D_2$	exp. : $15,4 \pm 0,4$		$12,2_7$
	cal. IV : $15,3_6$	$12,9_8$	$12,5_3$

E en kcalories $mole^{-1}$
A en cm^3 $mole^{-1}$ sec^{-1} à 500°K
A exp. évalué pour $\log k_2 = 11,8$ [16]
k_2 = constante de recombinaison des radicaux CCl_3

2. Discussion.

Les résultats obtenus par le calcul IV sont en accord avec les résultats expérimentaux, aussi bien en ce qui concerne les énergies d'activation que les facteurs préexponentiels pour les réactions des radicaux CCl_3 avec l'hydrogène et le deutérium moléculaires.

Nous avons souligné le bon accord obtenu par Carmichael entre l'effet isotopique mesuré par Sharp et Johnston [39] pour la réaction des radicaux CF_3 avec le méthane, k_H/k_D = 4,7 à 500°K, et la valeur 4,52, calculée par la méthode B.E.B.O. de Johnston. Remarquons cependant qu'il observait pour l'effet isotopique calculé, une dépendance de la température plus marquée, due à la contribution du terme tunnel. La méthode d'approximation que nous avons utilisée nous permet d'obtenir un accord satisfaisant pour k_H/k_D dans tout le domaine de température accessible à l'expérimentation. Nous pouvons remarquer (fig. 23) que lorsqu'on néglige l'effet tunnel, les résultats sont peu sensibles aux valeurs des paramètres p.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, Sharp et Johnston [39], appliquant la méthode de Sato à la réaction $CF_3 + CHD_3$ ont également fait usage d'un modèle à trois atomes pour le complexe activé. Leur calcul conduisait à des valeurs des facteurs préexponentiels 100 fois supérieures aux valeurs expérimentales. Pour des réactions analogues du radical CF_3, Carmichael a obtenu une meilleure approximation, soit par la méthode L.E.P.S., soit par la méthode B.E.B.O. avec laquelle les valeurs calculées de A sont de 2 à 80 fois supérieures aux valeurs expérimentales.

La valeur de A que nous avons obtenue pour la réaction $CCl_3 + H_2$,

$$A(500°K) = 4,5.10^{12}\ cm^3\ mole^{-1}\ sec^{-1}$$

est seulement le double de la valeur observée.

L'accord obtenu, à la fois pour $k_H/k_D(T)$ pour E et pour A, montre que la méthode B.E.B.O. s'applique particulièrement bien à l'étude des réactions considérées.

Les paramètres expérimentaux p, 1,086 et 1,195, correspondent à des valeurs de q, de 0,626 et 0,659. Une valeur de q, de 0,634 parait mieux adaptée à la liaison CCl_3-H que les valeurs 0,659, correspondant à des données cinétiques expérimentales concernant la liaison CH_3-H et 0,666 adaptée par Carmichael pour les réactions d'enlèvement d'hydrogène par les radicaux CF_3, à différents hydrocarbures et méthanes chlorés.

On peut mettre en cause l'influence des atomes ne participant pas à la liaison considérée, sur la valeur de la constante de Pauling. La nature de la variation de cette constante avec les atomes liés ainsi qu'avec les atomes environnants ne peut pas être précisée. Sa connaissance permettrait un calcul à priori du paramètre p par l'intermédiaire de la relation (1.IV) ne faisant alors intervenir que des grandeurs moléculaires.

Pour les réactions endothermiques d'atomes Cl, Br, I et radicaux CCl_3 avec H_2 et D_2, dont les enthalpies varient dans l'ordre suivant :

$$3\ (Cl),\ 13(CCl_3),\ 19(Br),\ 36(I)\ kcalories\ mole^{-1},$$

les effets isotopiques observés pour k_H/k_D ne diffèrent pas sensiblement (fig. 24).

Cependant, la différence d'énergie d'activation pour les réactions de ces atomes et radicaux avec H_2 et D_2, croît avec l'endothermicité.

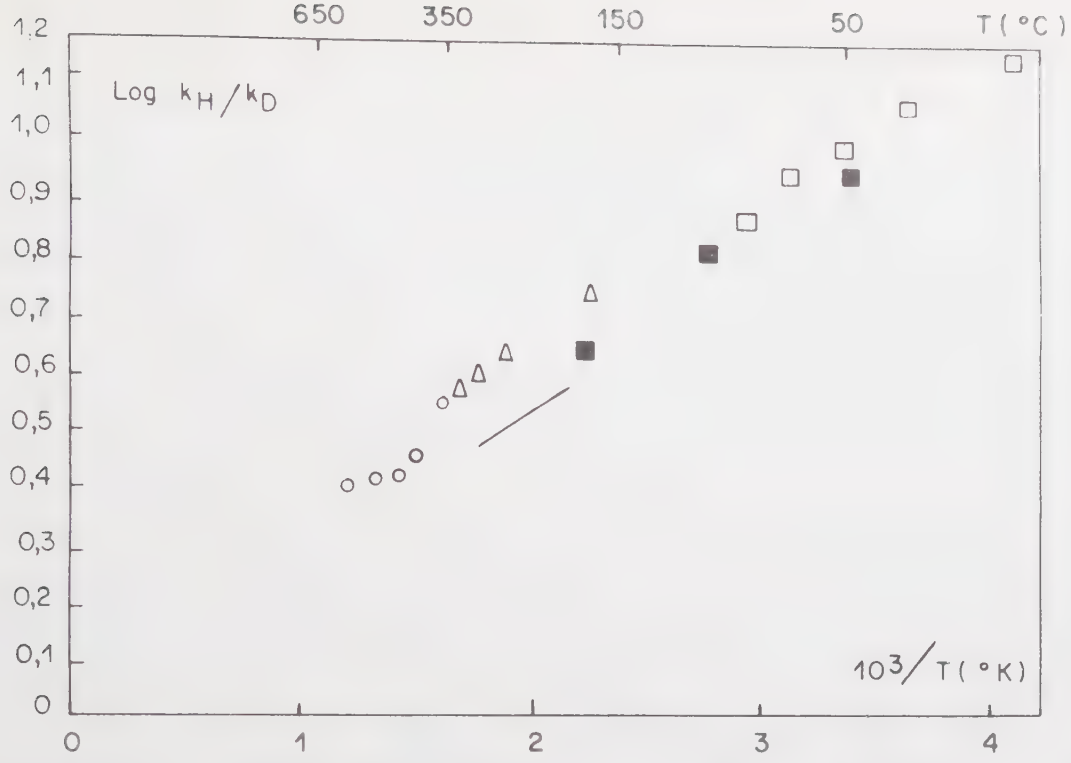


Fig.24 - Comparaison des effets isotopiques cinétiques pour quelques réactions endothermiques. o, $I+H_2(D_2)$; Δ, $Br + H_2(D_2)$; □, ■, $Cl + H_2(D_2)$; ——, $CCl_3 + H_2(D_2)$; o, Δ, □, réf(48); ■, réf (47).

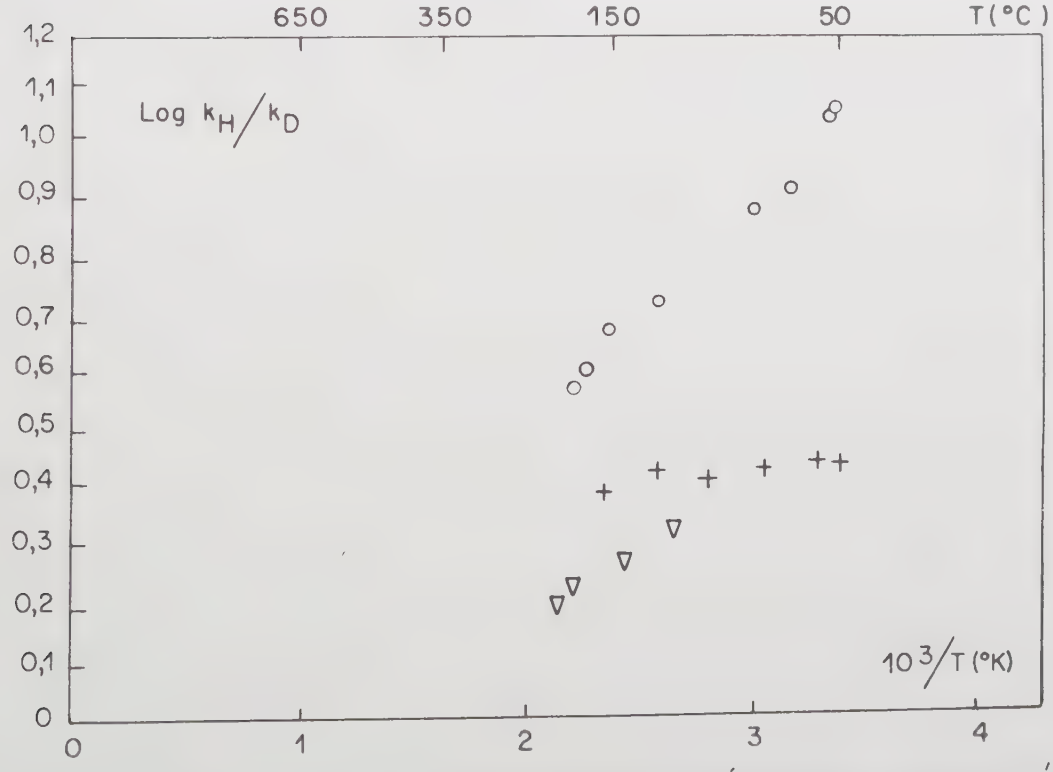


Fig.25 - Comparaison des effets isotopiques cinétiques pour quelques réactions exothermiques. o, $Cl + CH_4(CD_4)$; +, $Cl + C_2H_6(C_2D_6)$; ∇, $Cl+CCl_3H$ (CCl_3D). réf.(47).

Réaction	$Cl + H_2(D_2)$	$CCl_3 + H_2(D_2)$	$Br + H_2(D_2)$	$I + H_2(D_2)$
$E_{aD_2} - E_{aH_2}$ (calories $mole^{-1}$)	1000	1100	1250	1500

En ce qui concerne la réaction $I + H_2$, la valeur de k_H/k_D correspondant à T = 633°C a été écartée, l'auteur [49] la considérant comme incertaine (fig. 24).

Nous avons vu que dans le cas des réactions d'atome Cl avec CH_4, C_2H_6, CCl_3H respectivement, l'effet isotopique k_H/k_D observé décroît pour une exothermicité croissante (fig. 25), comme le prévoit la théorie.

En ce qui concerne les développements théoriques relatifs aux vitesses de réactions de transfert d'atome, en phase gazeuse, il résulte des observations de Johnston et Goldfinger [16], que pour des réactions très exothermiques, la dissymétrie du complexe ($n_1 \neq n_2$) peut mettre en défaut la méthode de calcul ; dans la mesure où celle-ci utilise l'approximation des vibrations harmoniques, elle cesse de s'appliquer lorsque l'amplitude de la vibration de flexion doublement dégénérée devient trop grande.

Les réactions très endothermiques présentent le même caractère, ce qui pourrait expliquer pourquoi des réactions telles que $Br + H_2$ (D_2) et $I + H_2(D_2)$, n'ont pas été jusqu'ici interprétées de façon satisfaisante par la théorie de l'état de transition. Par contre nos résultats montrent que la réaction $CCl_3 + H_2(D_2)$, bien qu'endothermique entre parfaitement dans le cadre de cette théorie, au même titre que les réactions $Cl + H_2$ (D_2), $CF_3 + H_2(D_2)$ et $CH_3 + H_2(D_2)$, très faiblement endothermiques, pour lesquelles un accord également très satisfaisant est observé entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées. Il apparait ainsi que pour ces réactions d'enlèvement d'hydrogène la substitution d'halogènes aux atomes H du radical méthyle, ne perturbe pas les interactions mises en jeu dans le complexe activé, contrairement à ce que nous avons observé dans le cas de la réaction d'enlèvement d'atome Cl à la molécule CCl_3Br par les radicaux CCl_3.

°

° °

CONCLUSION

Nous avons utilisé deux sources de radicaux CCl_3, la photolyse de CCl_3COCCl_3 et celle de CCl_3Br. Le mécanisme de ces photolyses a été précisé dans ses différentes étapes.

En particulier les réactions d'enlèvement d'un atome de chlore aux molécules CCl_3COCCl_3 et CCl_3Br ont été étudiées ainsi que les réactions d'enlèvement d'un atome H et d'un atome D aux molécules H_2 et D_2. Pour ces réactions, les énergies d'activation, les effets isotopiques et les facteurs préexponentiels ont été mesurés et leurs valeurs comparées à celles prévues par la théorie de l'état de transition, la méthode " B.E.B.O. " de Johnston ayant été utilisée pour le calcul des paramètres cinétiques.

Une énergie d'activation anormalement élevée a été observée pour la réaction $\dot{C}Cl_3 + CCl_3Br \longrightarrow CCl_4 + \dot{C}Cl_2Br$, ce qui mettrait en cause des interactions non liantes entre atomes de chlore du radical attaquant et atomes de chlore de la molécule. Les mêmes observations paraissent également s'appliquer à la réaction $\dot{C}Cl_3 + CCl_3COCCl_3 \longrightarrow CCl_4 + \dot{C}Cl_2COCCl_3$.

Les effets isotopiques sur le rapport k_H/k_D concernant les réactions $CCl_3 + H_2(D_2)$ ont été calculés pour différentes valeurs des paramètres p utilisés dans la méthode, ce qui a permis de préciser le rôle joué par ces paramètres.

Un bon accord est obtenu entre valeurs calculées et valeurs expérimentales, à la fois pour le rapport k_H/k_D, pour les facteurs préexponentiels et pour les énergies d'activation.

Cet accord confirme l'intérêt que peut présenter l'application d'une telle méthode de calcul à l'étude de réactions radicalaires en phase gazeuse.

BIBLIOGRAPHIE

1. - F.A. PANETH et W. HODEDITZ, Ber 62 (1929) 1335.
2. - H. EYRING et M. POLANYI, Z. Physik, Chem. B. 12 (1931) 279.
3. - J.O. HIRSCHFELDER, H. EYRING et B. TOPLEY, J. Chem. Phys. 4 (1936) 170.
4. - L. FARKAS et E.P. WIGNER, Trans. Faraday Soc. 32 (1936) 708.
5. - F. LONDON, "Probleme der modernen Physik (Sommerfeld Festschrifst) 104 (1928). Z. Electrochem, 35 (1929) 552.
6. - H. PELZER et E.P. WIGNER, Z. Physik Chem. B. 15 (1932) 445.
7. - H. EYRING, J. Chem. Physics 3 (1935) 107.
8. - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER et H. EYRING, "The Theory of Rate Processes", Mc Graw-Hill, New-York (1941).
9. - L.S. KASSEL, "Kinetics of Homogeneous Gas Reactions", Chemical Catalog. Co, New-York (1932) 57.
10. - J.C. POLANYI, J. Chem. Phys. 23-n°8 (1955) 1505.
11. - S. SATO, J. Chem. Phys. 23 (1955) 592, 2465.
12. - H.H. CARMICHAEL, "Kinetics of deutérium abstraction as a function of bond energy". University of California, Berkely, Ph. D. (1963).
13. - H.S. JOHNSTON, Advan. Chem. Phys. 3 (1960) 131.
14. - L. PAULING, J.A.C.S., 69 (1947) 542.
15. - H.S. JOHNSTON et C. PARR, J.A.C.S. 85 (1963) 2544.
16. - H.S. JOHNSTON et P. GOLDFINGER, J. Chem. Phys. 37 (1962) 700.
17. - S. HAUTECLOQUE, Comptes rendus, 261 (1965) 3613.
18. - A. WHEELER, B. TOPLEY et H. EYRING, J. Chem. Phys. 4 (1936) 178.
19. - J. BIGELEISEN, J. Chem. Phys. 17 (1949) 425 et 675.
    J. BIGELEISEN J. Chem. Phys. 56 (1952) 823.
    J. BIGELEISEN et M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. 21 (1953) 1972.
    J. BIGELEISEN et M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. 23 (1955) 2264.
    J. BIGELEISEN et M. WOLFSBERG, Advances in Chemical Physics, Vol I, Interscience, New-York (1958).
20. - J.O. HIRSCHFELDER et E.P. WIGNER, J. Chem. Phys. 7 (1939) 616.
21. - J. BIGELEISEN et M. GOEPPERT-MAYER, J. Chem. Phys. 15 (1947) 261.
22. - O. REDLICH, Z. Phys. Chem. B. 28 (1935) 371.
23. - E. WIGNER, Z. Phys. Chem. B. 19 (1932) 203.
24. - R.P. BELL, Trans. Far. Soc. 55 (1959) 1.
25. - H.S. JOHNSTON et D. RAPP, J.A.C.S. 83 (1961) 1.
26. - H.S. JOHNSTON et J. HEICKLEN, J. Phys. Chem. 66 n° 1 (1962) 532.
27. - D.R. HERSCHBACH, H.S. JOHNSTON et D. RAPP, J. Chem. Phys. 31 (1959) 1652.
28. - CREMER et J.C. POLANYI, Zeit. Phys. Chem. B. 19 (1932) 443.
29. - H. EYRING et SHERMANN, J. Chem. Phys. 1 (1933) 345.
30. - H.S. TAYLOR, H. EYRING, Proc. Am. Phil. Soc. 72 (1933) 255.
31. - H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A. (1933) 1978.
32. - J.C. POLANYI, Nature 133 (1934) 26.
33. - A. FARKAS et L. FARKAS, Proc. Roy. Soc. 152 A (1935) 124.
34. - G. BOATO, G. CARERI, A. CIMINO, E. MOLINARI et G.G. VOLPI, J. Chem. Phys. 24 (1956) 783.
34 bis - J.C. POLANYI, J. Chem. Phys. 24 (1956) 93.
35. - R. WESTON, J. Chem. Phys. 31 (1959) 892.
36. - T.G. MAJURY et E.W.R. STEACIE, Discussions Faraday Soc. 14 (1953) 45.
37. - E. WHITTLE et E.W.R. STEACIE, J. Chem. Phys. 21 (1953) 993.
38. - B.P. AYSCOUGH et J.C. POLANYI, Trans. Farad. Soc. 52 n°2 (1956) 960.
39. - E. TERRY SHARP et H.S. JOHNSTON, J. Chem. Phys. 37 (1962) 1541.
40. - E. TSCHUIKOW-ROUX, Doctoral dissertation, University of California, Berkeley, (1961).
41. - H.S. JOHNSTON et E. TSCHUIKOW-ROUX, J. Chem. Phys. 36 (1962) 463.
42. - J.G. DAVY, C.R. GUERRA, H.S. JOHNSTON, C.F. WEAVER et CE. YOUNG, J. Chem. Phys. Letters to the Edition. 41 n°5 (1964).
43. - G. ROLLEFSON, J. Chem. Phys. 2 (1934) 144.
44. - W.M. JONES , J. Chem. Phys. 19 (1951) 78.
45. - J. BIGELEISEN et M. WOLFSBERG , J. Chem. Phys. 23 (1955) 1535.
46. - J. BIGELEISEN , S. KLEIN , R.E. WESTON , M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. 30 (1959) 1340.
47. - G. CHILTZ, R. ECKLING, P. GOLDFINGER, G. HUYBRECHTS, H.S. JOHNSTON, L. MEYERS et G. VERBEKE, J.Chem.Phys.. 38 (1963) 1053.
48. - R.B. TIMMONS et R.E. WESTON, J. Chem. Phys. 41 (1964) 1654.
49. - J.H. SULLIVAN, J. Chem. Phys. 39 (1963) 3001.
50. - W.A. NOYES Jr etM.L.DORFMAN, J. Chem. Phys. 16 (1948) 788. 16 (1948) 557.
51. - R. GOMER et G.B. KISTIAKOWSKY, J. Chem. Phys. 19 (1951) 85.
52. - P.B. AYSCOUGH et E.W.R. STEACIE, Can. J. Chem. 33-5 (1955) 743.
53. - P.B. AYSCOUGH et E.W.R. STEACIE, Proc. R. Soc. 234 A (1956) 476.
54. - G. HERZBERG , A.H. BASS et H.P. BROIDA, "Formation and Trapping of Free Radicals",Academic Press New-York, (1960).
55. - K.O. KUTSCHE, Discussions of the International Photochemistry Symposium, Brussels, June (1962).
56. - R.N. HASZELDINE et F. NYMAN, J. Chem. Soc. (1961) 3015.
57. - R. BOWLES, J.R. MAJER, J.C. ROBB, Trans. Farad. Soc. 58 (1962) 1541.
58. - R. BOWLES, J.R. MAJER, J.C. ROBB, Trans. Farad, Soc. 58 (1962) 2394.
59. - E. PATERNO Jahresb. Forts. Chemie, 24 (1871) 259.
60. - W. NODDACK, Z. Electrokem, 27 (1921) 359.
61. - H. GRUSSE, Z. Electrokem, 29 (1923) 144.
62. - H.G. VESPER et G. ROLLEFSON, J.A.C.S. 56 (1934) 1455.
63. - W. FRANKE et H.J. SCHUMACHER, Zeits f. Physik Chemie B, 42 (1939) 297.
64. - W.U. DAY, Ph. D. Thèses, University of Wisconsin (1942).
65. - A.A. MILLER et J.E. WILLARD, J. Chem. Phys. 17 (1949) 168.
66. - N. DAVIDSON et J.H. SULLIVAN, J. Chem. Phys. 19 (1951) 143.
67. - E.N. BECKER, Ph. D. Thèses. University of Wisconsin (1953).
68. - H.W. MELVILLE , J.C. ROBB , R.C. TUTTON, Faraday Soc. Discussions. (1952) 150.
69. - A.H. YOUNG, Ph. D. Thèses. University of Wisconsin (1958).
70. - H. HUNT et W. DAVIS, J.A.C.S. 69 (1947) 1415.

71. - J.R. MAJER et J.P. SIMONS, Ad. in Photochemistry. John Wiley & Sons - New-York 2 (1964) 162.
72. - R.I. REED et J.C.D. BRAND, Trans. Farad. Soc. 54 (1958) 478.
73. - J.R. MAJER ; C.R. PATRICK et J.C. ROBB, Trans. Farad. Soc. 57 (1961) 14.
74. - S. HAUTECLOQUE, Comptes Rendus, 250 (1960) 3992.
75. - W.A. ALEXANDER et H.J. SCHUMACHER, Zeit. für Physik Chem. B 44 (1939) 57.
76. - G.O. PRITCHARD et J.R. DACEY, Can. J. Chem. 38 (1960) 182.
77. - J. GALLARD HASID, H. JAMES, B. IMELIK, Actes du deuxième congrès international de catalyse - Paris 1960. Tome I. p.405. Technip. Editeur Paris.
78. - H.W. DODGEN et W.F. LIBBY, J. Chem. Phys. 17, 10 (1949) 951.
79. - J.R. WALTON et W.H. JOHNSTON, J.A.P.S. vol. 78 (1956) 5991.
80. - F.S. DAINTON, K.J. IVIN, Trans. Far. Soc. 46 (1950) 295.
81. - A.J. HARRISON, J. Amer. Ceram. Soc. 30 (1947) 362.
82. - H. MOORE et P.W. Mc MILLAN, J. Soc. Glass. Techn. 40 (1956) 66T.
83. - H.M. HEATON et H. MOORE, J. Soc. Glass. Techn. 41, (1957) 3 T.
84. - J.W. TOMLINSON, J. Soc. Glass. Techn. 40 (1956) 25 T.
85. - L.E. RUSSEL, J. Soc. Glass. Techn., 41 (1957) 304 T.
86. - H. SCHOLZE, Glas. Techn. Ber. 32 (1959) 81, 142.
87. - H.A. BENESI et A.C. JONES, J. Phys. Chem. 63 (1959) 179.
88. - G.J. YOUNG, J. Colloid Sci. 13 (1958) 67.
89. - A.N. SIDOROV, Optics and Spectroscopy, 8 (1960) (Optical Soc. Amer. Transl. p. 424).
90. - I. LANGMUIR, J.A.C.S. 34 (1912) 1310 ; 38 (1916) 2270.
91. - M.C. JOHNSON, Trans. Far. Soc. 28 (1932) 162.
92. - DE BOER, Advances in Catalysis VIII 17 (1956).
93. - KIN TSU et M. BOUDART, Actes du deuxième congrès international de catalyse. Paris 1960. Tome I, p. 593. Technip. Editeur Paris.
94. - T. BELL, G. HETHERINGTON et K.H. JACK, Phys. Chem. Glasses 3 (1962) 141.
95. - F.O. RICE et K.F. HERZFELD, J. Chem. Soc. (1950) 975.
96. - "Kinetics et Mechanism" - FROST - PEARSON - New-York John Wiley et Sons - 1953 - p. 104.
97. - M.K. PHIBBS et B. de B. DARWENT, J. Chem. Phys. 18 (1950) 495.
98. - C.R. MASSON, J.A.C.S. 74 (1952) 4731.
99. - J.O. HIRSCHFELDER, C.F. CURTISS et R.B. BIRD, "Molecular theory of gases and liquids" John Wiley and Sons, Inc, New - York, N.Y. (1954).
100. - R.M. BADGER, J. Chem. Phys. 2 (1933) 128 ; 3 (1934) 710.
101. - TERRY SHARP, cité par Johnston et Goldfinger - Appendice de la référence (16).
102. - E.B. WILSON, J.C. DECIUS et P.C. CROSS, "Molecular vibrations" New-York Mc Graw-Hill (1955).
103. - G. HERZBERG, "Infrared and Raman Spectra". Princeton, D.Van Nostrand Company, Inc. (1959).

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : EFFET ISOTOPIQUE CINETIQUE ET THEORIE DU COMPLEXE ACTIVE	2
1°) Méthode L.E.P.S.	2
2°) Méthode B.E.B.O.	3
3°) Effet isotopique	4
4°) Effet isotopique hydrogène-deutérium	7
a) Réaction H + H_2	7
b) " CH_3 + H_2	8
c) " CF_3 + H_2 et CF_3 + HR	11
d) " Cl + H_2 et Cl + HR	13
e) " Br + H_2 et I + H_2	14
CHAPITRE II : PRODUCTION PHOTOCHIMIQUE DES RADICAUX CCl_3	16
1°) Travaux antérieurs	16
2°) Techniques expérimentales	18
a) Dispositif expérimental	18
b) Mode opératoire	20
1. Préparation de la cellule	20
2. Remplissage	20
3. Irradiation-Actinométrie	20
4. Analyse des produits formés	21
-Précision des mesures	21
-Produits utilisés	21
3°) Photolyse de CCl_3COCCl_3	22
a) Produits de photolyse	22
b) Formation d'oxyde de carbone	24
c) Formation de CCl_4, C_2Cl_6, C_2Cl_4	28
d) Discussion	31
e) Conclusion	34
4°) Photolyse de CCl_3Br	35
CHAPITRE III : EFFET ISOTOPIQUE CINETIQUE CONCERNANT LES REACTIONS CCl_3 + H_2 et CCl_3 + D_2	41
1°) Photolyse de CCl_3COCCl_3 en présence d'hydrogène	41
2°) Photolyse de CCl_3Br en présence d'hydrogène	42
a) Premiers résultats. Effets de paroi	43
1. Mise en évidence de l'effet de paroi	43
2. Nature de l'effet de paroi	43
3. Elimination de l'effet de paroi	53

b) Réactions radicalaires en phase homogène 56

1. Résultats expérimentaux et discussion du mécanisme 56

. Influence du temps d'irradiation 56
. Variation des vitesses avec l'intensité absorbée 56
. Formation de CCl_4 57
. Rôle du brome 59

2. Energies d'activation. Effet isotopique. 61

CHAPITRE IV : CALCUL DES FACTEURS CINETIQUES. DISCUSSION GENERALE 66

1°) Méthode de calcul 66

a) Calcul de E_a 68
b) Calcul de A^a 69
c) Application à l'effet isotopique 69

2°) Résultats et discussion 70

a) Réactions $CCl_3 + CCl_3Br$ et $CCl_3 + CCl_3\ COCCl_3$ 70

-Résultats 70
-Discussion 71

b) Effet isotopique 72

-Résultats 72
-Discussion 78

CONCLUSION 81

BIBLIOGRAPHIE 82 et 83

TABLE des MATIERES 84 et 85

Je présente mes remerciements les plus respectueux à Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, pour m'avoir accueillie avec bienveillance dans son laboratoire.

J'exprime ma plus vive reconnaissance à Monsieur VIALLARD, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour les conseils avisés et l'enseignement qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Qu'il me soit permis de rendre hommage à la mémoire de Monsieur le Professeur BAUER, qui a suivi avec attention le début de mes recherches.

Je tiens à témoigner ma gratitude à Monsieur LEACH, Directeur de Recherches au C.N.R.S., pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mon travail.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur CHAMPETIER, Membre de l'Institut, qui a bien voulu faire partie du Jury.

Je remercie tous mes camarades de laboratoire de l'aide amicale qu'ils m'ont apportée.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

«APPLICATIONS RECENTES DE LA SPECTROSCOPIE ATOMIQUE A DES PROBLEMES ANALYTIQUES»

Vu et approuvé :

Paris, le 4 Mars 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.